This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

**Usage guidelines**

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

**About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

**Über dieses Buch**

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

**Nutzungsrichtlinien**

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

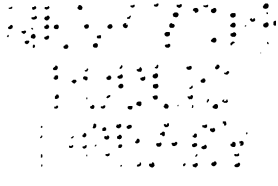
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

**Über Google Buchsuche**

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

3 3433 06907032 8



# JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

# CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

**OTTO LINNÉ ERDMANN,**

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

**GUSTAV WERTHER,**

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

---

**JAHRGANG 1856.**

ZWEITER BAND.

Mit einer Steindrucktafel.

---

**LEIPZIG 1856.**

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

358
78

# JOURNAL

FÜR

# PRAKTISCHE

# CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

**OTTO LINNÉ ERDMANN,**

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

UND

**GUSTAV WERTHER,**

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

ACHT UND SECHZIGSTER BAND.

Mit einer Steindrucktafel.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

GRUSIUS, v. HAUER, HERMANN, LEWINSTEIN, MASCHKE,
E. MEYER, SCHEVEN, SCHLESSBERGER, C. SCHULZ.

---

**LEIPZIG 1856.**

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

# Inhalt

des acht und sechzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

---

## Erstes Heft.


| | | Seite |
|---|---|---|
| I. | Ueber einige Veränderungen der Kuhmilch in deren Zusammensetzung und Nahrungswerth während der ersten Melkzeit. Von Dr. Friedr. Crusius . . . . | 1 |
| II. | Ueber die Zusammensetzung der Kuhmilch in verschiedenen Tagesperioden . . . . . | 24 |
| III. | Ueber Leichenwachs *(Adipocire)*. Von Ch. Wetherill | 26 |
| IV. | Ueber einige pflanzliche Stoffe aus Indien. Datiscin. Gardenin. Von J. Stenhouse . . . . . | 35 |
| V. | Ueber die oxalsaure Kalkerde . . . . . | 39 |
| VI. | Ueber die Anilotinsäure . . . . . | 41 |
| VII. | Einwirkung der Schwefelsäure auf Nitrile und Amide . | 43 |
| VIII. | Einwirkung des Wassers auf gewisse methylschwefelsaure Salze . . . . . | 45 |
| IX. | Ueber neue phosphorhaltige Basen. Von Aug. Cahours und A. W. Hofmann . . . . . | 48 |
| X. | Ueber das Pyroxylin. Von A. Bechamp . . . | 51 |
| XI. | Elektrolytische Untersuchungen. Von Magnus . . | 54 |

Seite

XII. Notizen.

1. Ueber das Verhalten des Chloroforms zu andern Körpern, namentlich zum Ammoniak. Von Heintz 57
2. Quantitative Untersuchungen an einem erweichten Kindergehirn. Von Prof. Schlossberger . . 58
3. Ueber das Paraffin. Von Franc. Filipuzzi . 60
4. Cyanverbindungen des Kupfers und Ammoniaks . . 61
5. Ueber die Alloxansäure . . . . . 63
6. Bedeutende Menge arseniger Säure in käuflicher Schwefelsäure . . . . . 64
7. Manganspatheisen von Obern . . . . . —

## Zweites Heft.

XIII. Untersuchungen über Niobium. Von R. Hermann . 65

XIV. Ueber die Zusammensetzung des glasigen Feldspaths. Von Dr. G. Lewinstein . . . . . 98

XV. Ueber den dichten Borazit von Stasfurt. Von G. Rose 110

XVI. Ueber das Atomgewicht des Antimons. Von Dr. R. Schneider . . . . . 115

XVII. Ueber das Verhalten des Schwefelquecksilbers zu den Verbindungen der alkalischen Metalle. Von Dr. R. Weber . . . . . 118

XVIII. Notizen.

1. Material zu Capellen (scorifiers) . . . . 122
2. Analyse der Braunkohle von Cludinico in Krain . 124
3. Ein neuer Stoff im Hundeharn . . . . . —
4. Aschenanalyse von Equiset. hiem. . . . . 125
5. Granat-Guano . . . . . 126
6. Löslichkeit der Knochen in Wasser . . . —
7. Bestimmung des Kupfers . . . . . 127
8. Auffindung des Jods in Mineralquellen . . . —
9. Gewinnung reinen Silbers aus kupferhaltigem . 128

# Drittes Heft.


| | | Seite |
|---|---|---|
| XIX. | Ueber einige Erscheinungen der Oxydation und Reduction. Von Fr. Kuhlmann | 129 |
| XX. | Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten, sowie Versuche über den Einfluss der Nitrate auf die Vegetation der Pflanzen. Von G. Ville | 134 |
| XXI. | Ueber Nitrification und über die Quelle des Stickstoffs für die Pflanzen. Von S. Cloëz | 138 |
| XXII. | Ueber die Verseifung der neutralen Fette durch Seifen. Von J. Pelouze | 141 |
| XXIII. | Ueber Telluramyl und Selenmethyl | 142 |
| XXIV. | Umwandlung des Kohlenoxyds in Ameisensäure. Von Berthelot | 146 |
| XXV. | Ueber eine neue Art der Bildung des Aethers und seiner Homologen. Von Ad. Wurtz | 150 |
| XXVI. | Verwandlungen des Naphthalidins (Naphthalamins) | 152 |
| XXVII. | Zur Kenntniss des Lophins | 154 |
| XXVIII. | Thioformylsäure | 157 |
| XXIX. | Darstellung der Aldehyde aus den Säuren $C_nH_nO_4$ | 159 |
| XXX. | Anisoïnsäure | 160 |
| XXXI. | Ueber Muschelschaalen, Byssus und Chitin | 162 |
| XXXII. | Die chemischen Bestandtheile einiger Drüsensäfte | 165 |
| XXXIII. | Ueber eine neue Classe von Alkoholen. Von Aug. Cahours und A. W. Hofmann | 171 |
| XXXIV. | Verbindungen der Arachinsäure | 179 |
| XXXV. | Ueber die Natur des rohen Aethals | 183 |
| XXXVI. | Notizen. | |
| | 1. Ueber die Darstellung des Uran | 184 |
| | 2. Trennung des Nickeloxyduls vom Eisenoxyd | 186 |
| | 3. Verhalten des Blutlaugensalzes zu Schwefelsäure | — |
| | 4. Vivianit in menschlichen Knochen | 187 |
| | 5. Wasser- und Fettgehalt der Ziegenmilch zu verschiedenen Tageszeiten | 188 |

S.
6. Ueber eine Verbindung des Baryts mit Alkohol . 1
7. Die durch Gährung des diabetischen Harns entstehende flüchtige Säure . . . . . 1
8. Darstellung des Cumarins . . . . . 9

# Viertes Heft.

XXXVII. Untersuchungen über die Wachsthumsverhältnisse der Gerstenpflanze. Von Dr. H. Scheven . . . 193

XXXVIII. Ueber die Zusammensetzung der Schweinemilch. Von Dr. H. Scheven . . . . . 224

XXXIX. Stauroskopische Beobachtungen und über ein Complementär-Stauroskop. Von Fr. v. Kobell . . . 225

XL. Vorläufige Mittheilungen über Kieselsäurehydrat und die Bildungsweise des Opals und Quarzes. Von O. Maschke in Breslau . . . . . 233

XLI. Ueber die chemische Zusammensetzung des Leucits und seiner Pseudomorphosen. Von Rammelsberg 238

XLII. Ueber die Krystallform und die chemische Zusammensetzung des Vanadinbleierzes. Von Rammelsberg 244

XLIII. Ueber die gleiche Zusammensetzung des Leucophans und Melinophans, so wie über einige neue Verbindungen aus dem Salzlager von Stassfurth. Von Rammelsberg . . . . . 245

XLIV. Notizen.

1. Wirkung der Verbindungen des Kupferoxyds mit fetten Säuren auf den Organismus . . . . 247
2. Einige neue Farbstoffe . . . . . 248
3. Maassalanalytische Bestimmung des Chlors . 249
4. Einige Reactionen der Oxalsäure . . . . 250
5. Ueber das Paranussöl . . . . . 251
6. Die Destillationsprodukte des Minerals von Torbanehill . . . . . 252
7. Ueber Bromtitan . . . . . 253
8. Quantitative Bestimmung des Wismuths und Trennung desselben von Blei, Baryt und Cadmium 255

# Fünftes und Sechstes Heft.


| | | Seite |
|---|---|---|
| XLV. | Verbindungen des Cyans mit den Metallen der alkalischen Erden. Von Dr. C. Schulz . . . . | 257 |
| XLVI. | Ueber Cyanäthyl und eine neue Bildung des Aethylamin. Von Dr. Emil Meyer . . . . . | 279 |
| XLVII. | Ueber Ultramarin . . . . . | 296 |
| XLVIII. | Ueber blaues und grünes Ultramarin . . . . | 299 |
| XLIX. | Ueber die Bestimmung des Schwefels im Eisen und die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in Salpetersäure . . . . . | 302 |
| L. | Ueber die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in Säuren . . . . . | 305 |
| LI. | Einwirkung des phosphorsauren Natrons auf Flussspath in der Glühhitze . . . . . | 307 |
| LII. | Ueber ein vortheilhaftes Verfahren zur Gewinnung des Lithions aus Lepidolith. Von Karl Ritter v. Hauer | 310 |
| LIII. | Ueber Kobaltverbindungen . . . . . | 314 |
| LIV. | Versilberung und Vergoldung von Glas . . . | 316 |
| LV. | Ueber polymeren Isomorphismus. Von Th. Scheerer | 319 |
| LVI. | Ueber den Wassergehalt des Vesuvians. Von Magnus | 350 |
| LVII. | Zusammensetzung des Wassers einiger Seen und Quellen im persisch-türkischen Grenzgebiet unweit des Ararat . . . . . | 354 |
| LVIII. | Die Meteormassen von Mezö-madaras in Siebenbürgen | 357 |
| LIX. | Ueber Haidinger's Galaktit und Schottische Natrolithe | 359 |
| LX. | Miscellen chemischen und physikalischen Inhalts. Von Prof. Böttger. | |
| | 1) Ueber einen Ersatz der Statham'schen Zünder. | 362 |
| | 2) Ueber die Fluorescenz des Kaliumplatincyanürs, und die Benutzung des Lichtes von in Sauerstoffgas verbrennendem Schwefel oder Phosphor, zur Erzeugung von Photographien . . . . | 363 |

3) Ueber eine, lange Zeit hindurch wirksam bleibende, besonders für telegraphische Zwecke sich eignende Volta'sche Batterie . . . . . 364

4) Ueber das sogenannte neue griechische Feuer . 365

5) Ueber das Phänomen des lange andauernden Siedens einer übersättigten Glaubersalzlösung, nach Entfernung der Wärmequelle . . . . 366

6) Einfaches Verfahren, Knochen, Elfenbein und dergl. hochroth zu färben . . . . . 367

7) Ueber das Verplatiniren der Metalle mittelst des elektrischen Stroms . . . . . 368

8) Erzeugung elektrischer (sogenannter Lichtenberg'scher) Staubfiguren, in grösster Vollkommenheit und in verschiedenen Farben . . . 369

9) Berichtigende Bemerkungen über die Bildung von Antimonsuboxyd und selbstentzündlichem Antimonwasserstoffgas, auf galvanischem Wege . 372

LXI. Notizen.

1. Ueber das Atomgewicht des Antimons. Von H. Rose . . . . . 376

2) Schwefelsaures Manganoxyd und Manganoxydhydrat . . . . . 377

3) Aschenanalyse der Wedel von Aspidium filix mas und femina . . . . . 379

4. Versuche über den Werth des Torfs und der Torfkohle für landwirthschaftliche Zwecke . . 382

Literatur . . . . . 384

Berichtigungen . . . . . 384

## Siebentes Heft.

LXII. Ueber neue Verbindungen des Chlorcadmiums mit basischen Chlormetallen. Von Karl Ritter v. Hauer 385

LXIII. Ueber einige neue Cadmiumsalze und die Jodide von Baryum und Strontium . . . . . 399

LXIV. Ueber die Einwirkung des Chlorschwefels ($S_2Cl$) auf einige organische Säuren. Von Heintz . . . 402

Seite

LXV. Notiz über die Gerbsäuren. Von Prof. Rochleder in Prag . . . . . 405

LXVI. Untersuchungen über den Milchzucker. Von Adolf Lieben . . . . . 407

LXVII. Ueber den Milchzucker. Von Dubrunfaut . . 422

LXVIII. Ueber den Milchzucker. Von Pasteur . . . 427

LXIX. Das flüchtige Oel von *Ptychotis Ajowan* . . . 430

LXX. Ueber oxaminsaure Salze. Von P. J. Engström . 433

LXXI. Ueber Salicylverbindungen . . . . . 436

LXXII. Ueber das Cymidin . . . . . 439

LXXIII. Einwirkung des Chlorcyans auf Naphthalidin . . 441

LXXIV. Notizen.

1. Ueber die Formeln der Silicium- und Titan-Verbindungen . . . . . 444
2. Ueber den Anisalkohol . . . . . 445
3. Ueber die künstliche Bildung des Zimmtöls. Von L. Chiozza . . . . . 447
4. Farbenveränderung des Schwefelcyankaliums . 448

# Achtes Heft.

LXXV. Ueber die Bereitung der Chlorüre und Bromüre organischer Radikale mittelst Phosphorchlorür und Phosphorbromür. Von A. Béchamp . . . 489

LXXVI. Ueber das Jodpropylen. Von Berthelot und S. de Luca . . . . . 493

LXXVII. Ueber die Fäulniss und über die Bildung des Düngers. Von Jules Reiset . . . . . 498

LXXVIII. Ueber die Destillationsprodukte der Braunkohle und des Torfs . . . . . 504

LXXIX. Ueber die Wirkung des Salpeters auf die Vegetation. Von Boussingault . . . . . 508

LXXX. Beiträge zur Geschichte der Runkelrüben. Von Dr. Alexander Müller . . . . . 517

LXXXI. Analysen verschiedener gesalzener Fleischsorten aus Amerika. Von J. Girardin . . . . . 529

Seite

LXXXII. Ueber Kalksuperphosphat oder schwefelsaures Knochenmehl. Von Dr. Alexander Müller . . 535

LXXXIII. Notizen.

1. Ueber die Bewegung schwimmender Krystalle einiger organischer Säuren. Von A. Schefczik, Telegraphen-Ingenieur der Nordbahn . . 541
2. Ueber die Krystallform des Siliciums. Von de Senarmont . . . . . 544
3. Zusammensetzung des Domits . . . . 545
4. Darstellung des Zweifach-Schwefelwismuths . 546
5. Analyse des Tantalits von Limoges . . . 547

# I.

# Ueber einige Veränderungen der Kuhmilch in deren Zusammensetzung und Nahrungswerth während der ersten Melkzeit.

Von

Dr. **Friedr. Crusius.**

Bei einer Reihe von Fütterungsversuchen, die ich seit Oktober vor. Jahres über die unterschiedlichen Wirkungen eines längeren oder kürzeren Genusses der Muttermilch auf Wachsthum und Eigenschaften der Kälber anstellte, bemerkte ich die auffallende Verschiedenheit der Milch im Nähreffect je nach dem Alter der jungen Thiere. Ich versuchte daher diese sehr regelmässigen Veränderungen im Nahrungswerthe der Milch mit denen ihrer chemischen Zusammensetzung zu vergleichen und liess den Fütterungsversuchen eine Reihe von Analysen der betreffenden Milchsorten zur Seite gehen. Diese Untersuchungen begann ich unmittelbar nach der Geburt der Kälber und setzte dieselben so lange fort, bis die mehr und mehr constant werdende Zusammensetzung der Milch bekundete, dass die specifischen Eigenschaften der „Muttermilch" denen der normalen Kuhmilch den Platz räumten.

Bei diesen Analysen beschränkte ich mich auf Bestimmung der festen Stoffe überhaupt, der Butter, des Zuckers und Albumins. Leider behinderte mich der Mangel an Zeit, den Salzgehalt regelmässig mit zu bestimmen.

Die Summe der festen Stoffe wurde nach Haidlen durch Eindampfen der Milch mit gepulvertem krystalli-

sirten Gyps im Wasserbade und nachheriges Trocknen bei 100° ermittelt.

Durch Extrahiren der trocknen Substanz mit Aether wurde der Buttergehalt bestimmt, der Milchzucker voluminometrisch mittelst der Fehling'schen Lösung von weinsaurem Kupferoxydnatron, die ich vorher empirisch mit umkrystallisirtem Milchzucker titrirt hatte. Die dazu erforderlichen klaren Molken bereitete ich durch Fällen der Proteïnstoffe und des Fettes mittelst Essigsäure, Erhitzen und nachheriges Filtriren. Bei dieser Milchzuckerbestimmung erfolgte beim Colostrum unmittelbar nach der Geburt zuweilen gar keine Reduction des Kupferoxyds und wo eine solche erfolgte, war sie wenigstens sehr gering. In allen diesen Fällen färbte sich die kochende Kupferlösung beim Zusatz der Molken intensiv dunkelviolett. Diese Färbung verlor sich mit jedem Tage in demselben Grade, als mehr Kupferoxyd reducirt wurde, bis sie endlich am 5 — 6. Tage ganz verschwunden war, wo auch die zur Reduction von 10 C. C. Kupferlösung nöthige Menge Molken nicht mehr abnahm und sich der gewöhnliche normale Gehalt der Milch an Milchzucker herausstellte. Vielleicht rührte diese Färbung von noch gelösten Proteïnstoffen her.

Auffallend war mir der hohe Gehalt der Milch an dem weder durch Lab noch durch Essigsäure bei 40° C. fällbaren albuminartigen Proteïnkörper, der auch, wie bekannt, in der normalen Milch, wenn auch nur sehr untergeordnet, auftritt. Im ersten Colostrum war er fast durchgängig in solcher Menge vorhanden, dass die ganze Milch beim Kochen gerann. Seine Eigenschaften im Colostrum waren folgende: er war durch Essigsäure oder Lab bei 30—40° C. nicht, wohl aber durch Erhitzen bis auf 70—80° fällbar. Wo er in bedeutenderer Menge auftrat, wie im Colostrum der ersten Melktage, gerann er nur beim langsamen Erhitzen der nur schwach sauren Lösung in Form einer durchsichtigen Gallerte, hingegen flockig beim schnelleren Erhitzen mit Salzsäure. Auch aus kalten Lösungen schied er sich bei Zusatz von Salzsäure in dicken Flocken ab, die sich beim Umrühren in der Flüssigkeit vertheilten und

dieselbe in eine durchsichtige Gallerte verwandelten. Dasselbe geschah beim Zusatz von absolutem Alkohol. Später, etwa am 6—10. Tage nach der Geburt, verschwand diese Gerinnungsweise und er schied sich flockig, wie Eiweiss beim blossen Kochen, aus. Sollte vielleicht der vielfach beobachtete hohe Salzgehalt des Colostrums mit den darin enthaltenen Proteïnstoffen Alkaliverbindungen herbeiführen, wodurch diese dem Verhalten der Alkalialbuminate so ähnliche Gerinnungsweise herbeigeführt würde?

Für meine Zwecke war es gleichgültig, diesem Coagulum den Namen Caseïn oder Albumin beizulegen. Ich begnügte mich daher mit der Beobachtung, dass durch Lab oder Essigsäure bei 30—40° ein Theil des Proteïngehaltes der ersten Milch gefällt wurde, während ein anderer Theil gelöst blieb, der sich erst beim Kochen des Filtrates ausschied. Ich versuchte nun in der angegebenen Weise den so beschaffenen Proteïnkörper, den ich der Kürze wegen schlechthin Albumin nennen will, quantitativ zu bestimmen. Zuerst fällte ich bei einer Temperatur von 30—40° das Caseïn mit wenig Essigsäure, wodurch das Fett mit auf dem Filter blieb. Das Filtrat wurde gekocht und auf einem gewogenen Filter das Albumin gesammelt. Im Colostrum der ersten Tage schied sich, wie schon gesagt, das vermeintliche Albumin beim blossen Kochen nicht aus, ich musste daher nach Entfernung des Caseïns Salzsäure oder absoluten Alkohol zusetzen. Letzteren wandte ich gewöhnlich an, bis sich (etwa am 6. Tage) die ganze Menge durch blosses Kochen ausschied, was die Prüfung einer Probe des jedesmaligen Filtrats mit Salzsäure anzeigte.

Die Resultate dieser Analysen sind in folgenden Tabellen zusammengestellt. Die Versuchsnummern in den Ueberschriften derselben beziehen sich auf die weiter unten angeführten Fütterungsversuche.

*Milch von Versuch* 5 (schlechte Melkkuh).

| Tag nach d. Kalben. | Trockne Substanz. | Wasser. | Butter. | Zucker. | Albumin. |
|---|---|---|---|---|---|
| unmittelbar n. d. K. | 38,4 | 61,6 | 8,4 | 0 | 15,5 |
| 1. Tag | 30,1 | 69,9 | 5,9 | 0,2 | 13,7 |
| 2. Tag | 23,1 | 76,9 | 6,2 | 0,9 | 10,9 |
| 3. Tag | 15,3 | 84,7 | 4,0 | 2,5 | 8,6 |
| 4. Tag | 14,9 | 85,1 | 4,5 | 3,6 | 5,1 |
| 5. Tag | 13,7 | 86,3 | 3,7 | 3,9 | 3,4 |
| 6. Tag | 12,9 | 87,1 | 3,0 | 4,3 | 2,0 |
| 7. Tag | 12,5 | 87,5 | 2,5 | 4,2 | 2,1 |
| 8. Tag | 12,7 | 87,3 | 3,1 | 4,5 | 1,7 |
| 14. Tag | 12,6 | 87,4 | 2,5 | 4,3 | 1,6 |
| 21. Tag | 12,1 | 87,9 | 2,3 | 4,6 | 0,9 |
| 28. Tag | 12,4 | 87,6 | 2,6 | 4,4 | 0,7 |

Farbe des Colostrums dunkelgelb bis braungelb. Consistenz so zähe, dass es kaum aus dem Glase floss. Nach einstündigem Stehen hatte es sich mit einer fast hornartigen Decke überzogen. Nach eintägigem Stehen zeigte es im 100-theiligen Rahmmesser 65 p. C. scheinbaren Rahmes.

*Milch von Versuch* 6.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| unmittelbar n. d. K. | 15,9 | 84,1 | 3,1 | 0,5 | 5,3 |
| 1. Tag | 13,6 | 86,4 | 2,5 | 2,1 | 4,9 |
| 2. Tag | 13,1 | 86,9 | 2,2 | 3,4 | 2,7 |
| 3. Tag | 12,4 | 87,6 | 1,9 | 3,8 | 2,8 |
| 4. Tag | 11,5 | 88,5 | 0,9 | 3,9 | 2,3 |
| 5. Tag | 11,6 | 88,4 | 1,0 | 4,5 | 1,9 |
| 6. Tag | 11,3 | 88,7 | 1,7 | 4,4 | 1,2 |
| 7. Tag | 11,5 | 88,5 | 2,4 | 4,8 | 0,9 |
| 8. Tag | 12,0 | 88 | 2,9 | 4,7 | 0,8 |
| 16. Tag | 11,5 | 88,5 | 2,6 | 4,8 | 0,5 |
| 21. Tag | 11,7 | 88,3 | 2,5 | 4,6 | 0,3 |
| 30. Tag | 11,2 | 88,8 | 2,3 | 4,8 | 0,3 |

*Milch von Versuch* 7.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| unmittelbar n. d. K. | 21,0 | 79,0 | 2,9 | 1,5 | 6,8 |
| 1. Tag | 15,9 | 84,1 | 2,1 | 3,0 | 4,3 |
| 2. Tag | 14,5 | 85,5 | 1,2 | 3,7 | 4,5 |
| 3. Tag | 13,1 | 86,9 | 1,2 | 3,9 | 4,0 |
| 4. Tag | 12,4 | 87,6 | 1,5 | 4,2 | 2,6 |
| 5. Tag | 11,5 | 88,5 | 2,1 | 4,1 | 2,2 |
| 6. Tag | 11,7 | 88,3 | 2,5 | 4,3 | 1,7 |
| 13. Tag | 11,4 | 88,6 | 2,1 | 4,1 | 0,8 |
| 26. Tag | 11,8 | 88,2 | 2,3 | 4,1 | 0,5 |

Farbe des Colostrums gelb. Es war fadenziehend, zeigte nach eintäg. Stehen 50 p. C. am 100-theil. Rahmmesser

*Milch von Versuch* 8 (gute Melkkuh).

| Tag nach d. Kalben. | Trockne Substanz. | Wasser. | Butter. | Zucker. | Albumin. |
|---|---|---|---|---|---|
| unmittelbar n. d. K. | 16,7 | 83,3 | 3,7 | 2,3 | 4,1 |
| 1. Tag | 14,5 | 85,5 | 3,6 | 2,9 | 3,6 |
| 2. Tag | 14,1 | 85,9 | 3,1 | 3,5 | 2,4 |
| 3. Tag | 13,2 | 86,8 | 3,2 | 4,1 | 1,7 |
| 4. Tag | 11,9 | 88,1 | 3,0 | 4,5 | 1,7 |
| 5. Tag | 11,7 | 88,3 | 3,1 | 4,0 | 1,1 |
| 6. Tag | 11,8 | 88,2 | 2,9 | 4,1 | 0,6 |
| 20. Tag | 11,7 | 88,3 | 3,0 | 4,0 | 0,4 |

*Milch von Versuch* 10 (gute Melkkuh).

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| unmittelbar n. d. K. | 14,2 | 85,8 | 2,5 | 2,9 | 4,7 |
| 1. Tag | 13,1 | 86,9 | 2,5 | 3,5 | 2,9 |
| 2. Tag | 12,5 | 87,6 | 2,1 | 4,1 | 2,0 |
| 3. Tag | 11,6 | 88,4 | 2,7 | 4,5 | 2,0 |
| 4. Tag | 11,7 | 88,3 | 3,1 | 4,5 | 1,7 |
| 5. Tag | 11,4 | 88,6 | 2,8 | 4,2 | 1,9 |
| 6. Tag | 11,4 | 88,6 | 3,2 | 4,1 | 1,0 |
| 8. Tag | 11,2 | 88,8 | 2,4 | 4,3 | 0,8 |
| 15. Tag | 11,3 | 88,7 | 2,6 | 4,6 | 0,5 |
| 21. Tag | 11,7 | 88,3 | 2,3 | 4,3 | 0,4 |
| 29. Tag | 11,5 | 88,5 | 2,9 | 4,3 | 0,3 |
| 35. Tag | 11,3 | 88,7 | 2,7 | 4,5 | 0,4 |

Im Aeussern fast gleich mit normaler Milch, zeigte am Rahmmesser 23 Rahmprocente nach eintägigem Stehen und hatte beinahe den Geschmack normaler Milch.

*Milch von Versuch* 7 (schlechte Melkkuh).

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| unmittelbar n. d. K. | 22,5 | 77,5 | 4,1 | 1,7 | 8,5 |
| 1. T. Abds. | 18,9 | 81,1 | 4,0 | 2,2 | 6,3 |
| 2. T. früh | 16,3 | 83,7 | 3,7 | 3,5 | 5,0 |
| 2. T. Abds. | 15,9 | 84,2 | 3,5 | 3,5 | 4,4 |
| 3. T. früh | 15,0 | 85,0 | 3,0 | 3,9 | 3,8 |
| 3. T. Abds. | 14,5 | 85,5 | 3,3 | 4,3 | 3,0 |
| 4. T. früh | 12,9 | 87,1 | 2,8 | 4,3 | 2,8 |
| 4. T. Abds. | 12,7 | 87,3 | 2,5 | 4,5 | 2,2 |
| 5. T. früh | 12,1 | 87,9 | 1,9 | 4,8 | 1,8 |
| 5. T. Abds. | 12,6 | 87,4 | 1,7 | 4,7 | 1,9 |
| 6. Tag | 12,5 | 87,5 | 2,3 | 4,7 | 2,0 |
| 7. Tag | 13,0 | 87,0 | 2,8 | 4,6 | 1,9 |
| 14. Tag | 12,6 | 87,4 | 3,0 | 4,5 | 1,3 |
| 21. Tag | 12,5 | 87,5 | 2,7 | 4,8 | 0,6 |
| 28. Tag | 12,6 | 87,4 | 2,5 | 4,5 | 0,6 |
| 35. Tag | 12,9 | 87,1 | 2,8 | 4,5 | 0,6 |

Ehe ich einige Schlussfolgerungen aus diesen Analysen ziehe, muss ich vorausschicken, dass alle Kühe während der ganzen Versuchszeit vollkommen gleiches Futter bekamen, nämlich etwa $30^1/_2$ Pfund Heuwerth in Form von Heu, Stroh, Spreu, Kartoffeln, Rüben, Rapsschoten und Kleien, dass also bedeutende Differenzen in der Fütterung während der Versuchszeit nicht vorkamen, die man als Ursache der beobachteten Veränderungen in der Zusammensetzung der Milch ansehen könnte.

Es ergaben sich sonach folgende Beobachtungen aus beistehenden Analysen.

1) Der Gehalt an festen Bestandtheilen in der Kuhmilch war am grössten unmittelbar nach der Geburt, nahm überall ziemlich regelmässig ab bis zum 4—7. Tage nach der Geburt, von wo an er bis auf geringe Schwankungen constant blieb.

2) Ganz analog fiel der Gehalt an Butter von einem Maximum gleich nach der Geburt bis zu derselben Zeit (4—7. Tag n. ders.), um von da an mehr oder weniger constant zu bleiben*), wenngleich er mehr, als die übrigen Milchbestandtheile, schwankend war, aber, wie es schien, nicht regelmässig**).

---

*) Dass der Buttergehalt auch der ganz normalen Kuhmilch ein sehr schwankender und namentlich die Abendmilch eine butterreichere ist, als die Morgenmilch, ist ja bekannt. Auch im Colostrum könnte man vielleicht die ebengenannte Thatsache beobachten. Denn in Versuch 7, wo ich in den 4 ersten Tagen die Früh- und Abendmilch analysirte, konnte man beobachten, dass die Abnahme des Buttergehaltes von Früh bis Abends eine bedeutend geringere war, als von Abends bis zum nächsten Morgen. Es wäre also relativ die Abendmilch reicher an Butter gewesen, als die Morgenmilch. Jedoch ist dies nur eine einzige Beobachtung, aus der man wohl noch keinen Schluss zu ziehen berechtigt ist.

**) Man darf hierbei nicht übersehen, dass der im Colostrum beobachtete hohe Buttergehalt mehr oder weniger nur scheinbar ist, da sein Abnehmen ziemlich gleichen Schritt hält mit dem Abnehmen des Gehalts an Trockensubstanz. Denn bezieht man ihn auf *trockne* Milch, so ist der Unterschied zwischen der Trockensubstanz des Colostrums und der der normalen Milch, was den Buttergehalt betrifft, nicht so bedeutend.

Auffallend ist es, dass im Versuch 6. vom 3—6. Tage, in Versuch 11. vom 2—4. Tage und Versuch 7. am 5. und 6. Tage eine bedeutende Verminderung des Buttergehaltes bemerkbar ist. Ob dies eine mehr regelmässige Erscheinung ist, kann wohl nicht gesagt werden, da sie bei den andern Versuchen nicht beobachtet wurde. Sie mag wohl theils in Beobachtungsfehlern, theils in einer individuellen Indisposition der Kühe ihren Grund haben.

3. Ergiebt sich die, wenn sie sich bestätigt, ziemlich wichtige Beobachtung, dass der Milchzucker unmittelbar nach der Geburt im Minimo vorhanden zu sein scheint (und zwar desto weniger, je höher der Gehalt der Milch an Trockensubstanz) und seine relative Menge bereits am 3—4. Tage constant zu werden, wenn anders nicht, was ich aber kaum glaube, die Reduction des Kupferoxyds in der *ersten* Milch durch andere Einflüsse verhindert worden ist, die vielleicht mit der oben erwähnten violetten Färbung der fraglichen Flüssigkeit im Zusammenhang stehen.

4. Die Summe der Proteïnkörper kann natürlich aus diesen Analysen nicht genau berechnet werden, da ein Factor dazu fehlt, nämlich der Gehalt an Salzen. Wenn man aber wohl annehmen kann, dass der Salzgehalt im Colostrum nicht das Maximum von 4 p. C. übersteigt*), so würde sich doch, da der durchschnittliche Gehalt der normalen Milch zu 0,8—0,9 p. C. angenommen werden kann, im Colostrum ein oft doppelt so hoher Gehalt an Proteïnkörpern zusammen berechnen, als in der normalen Milch.

5. Der Gehalt an dem durch Kochen aus der caseïnfreien Lösung abscheidbaren albuminartigen Proteïnkörper bildet wie es scheint einen Hauptfactor zur Vermehrung des gesammten Proteïngehaltes der ersten Milch. Während die übrigen Bestandtheile der ersten Milch schon am 4—7. Tage nach der Geburt in ihrer relativen Menge constant werden, so nimmt der Gehalt an Albumin, wie es scheint, langsamer ab und wird erst in der 2 — 3. Woche, ja in

*) Bei Versuch 3. und 7. habe ich den Gehalt an Salzen bestimmt gleich nach der Geburt und bei 5. 3,3 p. C., bei 7. 2,5 p. C. gefunden.

Versuch 7. sogar erst in der 4. Woche constant. Diese Erscheinung beobachtet man mehr oder weniger an allen den angeführten Analysen. Freilich sind wohl 6 Fälle noch nicht genug beweisend, dass überhaupt der Albumingehalt im Colostrum aller Kühe in dieser Weise auftrete. In den hier gemachten Beobachtungen scheint bei den Kühen, die ein Colostrum mit sehr hohem Gehalt an Trockensubstanz haben, der Albumingehalt (wie in Vers. 7.) langsamer abzunehmen, so dass er erst später constant wird.

6. Auffallend ist endlich auch die grosse Verschiedenheit im Colostrum verschiedener Kühe, wie aus den Tabellen ersichtlich ist, und es scheint, als ob stark melkende Kühe ein weniger dickes Colostrum gäben, als Kühe von geringem Milchertrage. Freilich ist diese Beobachtung nur auf 2 Beispiele gegründet.

Mit mehr Sicherheit aber hat sich der von Rittˌhausen an Kühen von verschiedenen Raçen beobachtete Satz, dass stark melkende Kühe eine wasserreichere (nämlich normale) Milch geben, als schwach melkende, auch dahin bestätigt, dass diese Eigenthümlichkeiten stark und schwach melkender Kühe auch bei derselben Raçe statt zu haben scheinen. Ich habe in dieser Hinsicht die Milch von 4 sehr gut und sehr schlecht melkenden Kühen untersucht und eine bedeutende Differenz im Gehalt an Trockensubstanz bemerkt.

Der Gehalt der Milch an Trockensubstanz von 2 Kühen, die täglich etwa 10—13 Kannen derselben lieferten, war nämlich zwischen 1 und 2 p. C. niedriger, als bei 2 Kühen, die 6—8 Kannen pro Tag lieferten.

Diese Analysen nun stellte ich, wie oben schon angegeben, in der Absicht an, um die aus den Fütterungsversuchen sich ergebenden Wirkungen der Milch mit der chemischen Zusammensetzung der letzteren in etwaigen Causalzusammenhang bringen zu können. Die Ergebnisse dieser Fütterungsversuche sind in beistehenden Tabellen zusammengestellt.

Vorher muss ich noch einiges über diese Versuche selbst und über die Einrichtung der Tabellen mittheilen.

4 Kälber (Versuch 1 — 4) erhielten die volle Milch ihrer Mütter *saugend* täglich in 3 Mahlzeiten. Um eine genaue Controle über die jedesmal genossenen Milchquanta zu haben, habe ich, was allerdings etwas zeitraubend war, dieselben vor und nach jeder Mahlzeit während der ganzen Saufzeit hindurch gewogen*). 2 dieser Kälber saugten 9 Wochen lang, 2 nur 4 Wochen.

5 andere Kälber erhielten die Milch theils die ihrer Mütter, theils normale Kuhmilch gleich nach der Geburt in Kübel als Tränke vorgesetzt. Ich wollte einerseits dadurch die Vortheile oder Nachtheile dieser Aufzuchtsmethode beobachten, andererseits aber die etwaigen Unterschiede im Nähreffect beobachten, die zwischen der Muttermilch und der normalen Kuhmilch**) in der ersten

*) Dadurch hatte ich Gelegenheit, die Zunahme der Kälber von 6 zu 6 Stunden zu beobachten. Früh verzehrten die Kälber am Meisten, zu Mittag fast stets ziemlich genau $^1/_4$ der Frühmahlzeit und Abends etwa die *Hälfte* der Frühmahlzeit. Das Gewicht der Kälber *vor* der Mittagsmahlzeit war fast stets *gleich* mit dem *nach* der Frühmahlzeit. *Vor* der Abendmahlzeit war das Gewicht nur um ein sehr Geringes höher, als *vor* der Frühmahlzeit, so dass die eigentliche tägliche Zunahme erst während der Nacht erfolgte. Die Abendmilch wurde also durchgängig am meisten ausgenutzt Vielleicht war Grund davon die nächtliche Ruhe und der immer etwas höhere Gehalt der Abendmilch an festen Stoffen.

**) Als Repräsentanten der normalen Kuhmilch benutzte ich die Milch aus dem Sammelfass des Rüdigsdorfer Kuhstalls, die eine sehr constante Zusammensetzung hatte, nämlich:

| | |
|---|---|
| Trockensubstanz | 11,7 |
| Butter | 2,6 |
| Zucker | 4,2 |
| Albumin | 0,39 |
| Wasser | 88,3 |

Nur das Kalb von Versuch 9. bekam die Milch aus dem Sammelfass des Sahliser Kuhstalls, deren constante Zusammensetzung war:

| | |
|---|---|
| Trockensubstanz | 11,1 |
| Butter | 2,7 |
| Zucker | 4,5 |
| Albumin | 0,31 |
| Wasser | 88,9 |

Lebenszeit des Kalbes statthaben. Die ganzen Fütterungsversuche aber hatten den Zweck, das eigentliche Erhaltungsfutter für Kälber in der ersten Lebenszeit kennen zu lehren.

In beistehenden Tabellen habe ich die Resultate nur in wöchentlichen Abschnitten zusammengestellt, um nicht bei Anführung der täglichen Wägungen durch einen unnützen Schwall von Zahlen der Deutlichkeit zu schaden. Eben so habe ich, um die Zahlen unter sich vergleichbar zu machen, alle Wägungen auf 100 Pfund Thier reducirt und zwar nahm ich bei diesen Rechnungen für jede Woche das Gewicht des Thieres zu Anfang derselben als Basis an.

Die übrige Einrichtung der Tabellen bedarf keiner Erläuterung. Rubr. 9 giebt an, wie viel Procente von der Trockensubstanz der wöchentlich consumirten Milch in der wöchentlichen Gewichtszunahme sich wieder finden, Rubr. 10, wie viel Pfund Milch und Rubr. 11, wie viel Pfund Trockensubstanz auf 1 Pfund Zunahme zu rechnen waren.

## 1. Abtheilung.

### Ernährung durch Saugen.

*Versuch* 1.

| No. der Lebenswoche. | Gew. des Kalbes zu Anfang der Woche. | 100 Pfund Thier durchschnittlich in 1 Woche consum. an Milch. | Trock.-Subst. | nahm zu. | 100 Pfund Thier durchschnittlich in 1 Tage consum. an Milch. | Trock.-Subst. | nahm zu. | Proc. d. consum. Trockensubst. in der Zunahme. | 1 Pfd. Zunahme auf Milch. | 1 Pfd. Zunahme a. Trockensubst. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Pfd. | Pfd | Pfd. | Pfd. | Pfd. | Pfd. | Pfd. | | Pfd. | Pfd. |
| 1 | 64 | 210 | 25,7 | 34,3 | 30,0 | 3,6 | 4,9 | 133,3 | 6,2 | 0,7 |
| 2 | 86 | 148,1 | 18,1 | 20,9 | 21,1 | 2,1 | 2,9 | 115,3 | 7,0 | 0,8 |
| 3 | 104 | 127,8 | 14,5 | 15,3 | 18,2 | 2,0 | 2,2 | 105,9 | 8,3 | 0,9 |
| 4 | 120 | 116,6 | 13,2 | 11,6 | 16,6 | 1,9 | ,6 | 88,0 | 10,0 | 1,1 |
| 5 | 134 | 94,0 | 10,9 | 9,7 | 13,3 | 1,5 | ,4 | 89,0 | 10,0 | 1,1 |
| 6 | 147 | 84,3 | 9,7 | 6,8 | 2,0 | 1,4 | 0,9 | 69,9 | 12,5 | 1,4 |
| 7 | 157 | 97,8 | 11,4 | 8,2 | 13,9 | 1,6 | 1.1 | 72,5 | 12,3 | 1,4 |
| 8 | 170 | 78,2 | 9,0 | 5,9 | 1, | 1,3 | 0,8 | 84,4 | 13,6 | 1,7 |
| 9 | 180 | 75,8 | 8,7 | 5,0 | 10,8 | 1,2 | 0,7 | 56,9 | 15 | 1,7 |
| 10 | 189 | | | | | | | | | |

### *Versuch* 2.

| No. der Lebenswoche. | Gew. des Kalbes zu Anfang der Woche. | 100 Pfund Thier durchschnittlich in 1 Woche consum. an Milch. | Trock.-Subst. | nahm zu. | 100 Pfund Thier durchschnittlich in 1 Tage consum. an Milch. | Trock.-Subst. | nahm zu. | Proc. d. consum. Trockensubst. in der Zunahme. | 1 Pfd. Zunahme auf Milch. | 1 Pfd. Zunahme a. Trockensubst. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Pfd. | Pfd. | Pfd. | Pfd. | Pfd. | Pfd. | | Pfd. | Pfd | |
| 1 | 95 | 112 | 14,4 | 28,4 | 16 | 2,0 | 4,0 | 197 | 4 | 0,5 | |
| 2 | 122 | 86 | 11,0 | 14,7 | 12,3 | 1,6 | 2,1 | 133,3 | 5,8 | 0,7 | |
| 3 | 140 | 93,5 | 10,4 | 14,2 | 13,3 | 1,5 | 2,0 | 136,9 | 6,7 | 0,7 | |
| 4 | 160 | 87,9 | 10,4 | 11,2 | 12,5 | 1,5 | 1,6 | 107,7 | 7,9 | 0,9 | |
| 5 | 178 | 76,3 | 8,6 | 6,7 | 10,9 | 1,2 | 0,9 | 75,9 | 11,4 | 1,2 | |
| 6 | 190 | 78,8 | 9,0 | 3,6 | 11,2 | 1,3 | 0,5 | 40,6 | 21 | 2,5 | Durchfall |
| 7 | 197 | 75,7 | 8,7 | 8,7 | 10,8 | 1,2 | 1,2 | 99,4 | 9,2 | 1,0 | |
| 8 | 214 | 67,0 | 7,7 | 6,5 | 9,6 | 1,1 | 0,9 | 84,8 | 10 | 1,2 | |
| 9 | 228 | 60,6 | 6,4 | 3,9 | 8,6 | 0,9 | 0,5 | 60,8 | 13 | 1,6 | |
| 10 | 237 | | | | | | | | | | |

### *Versuch* 3.

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 78 | 108,7 | 22,5 | 21,8 | 24,1 | 3,2 | 3,1 | 96,6 | 7,6 | ,0 |
| 2 | 95 | 151 | 19,2 | 18,9 | 21,6 | 2,7 | 2,7 | 98,3 | 8 | 1,0 |
| 3 | 113 | 112,4 | 14,4 | 7,9 | 16 | 2 | 1,13 | 55,2 | 14 | ,6 |
| 4 | 122 | 115,3 | 14,7 | 8,2 | 16,4 | 2,1 | 1,16 | 55,5 | 14,3 | 7 |
| 5 | 132 | | | | | | | | | |

### *Versuch* 4.

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 92 | 85,2 | 10,5 | 12,5 | 12,1 | 1,5 | 1,8 | 118,5 | 7 | 0,8 | |
| 2 | 103,5 | 93,3 | 10,9 | 13,4 | 13,3 | 1,5 | 1,9 | 119,4 | 7,3 | 0,7 | |
| 3 | 117 | 93,9 | 10,1 | 5,9 | 13,4 | 1,4 | 0,8 | 59,9 | 15 | 1,7 | Durchfall |
| 4 | 124 | 90,3 | 10,6 | 10,5 | 12,9 | 1,5 | 1,5 | 98,4 | 8,5 | 1,0 | |
| 5 | 137 | | | | | | | | | | |

## 2. Abtheilung.

### Ernährung durch Tränken aus dem Kübel.

### *Versuch* 5.

Fütterung mit Muttermilch.

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 89 | 125,8 | 19,2 | 29,8 | 17,9 | 2,7 | 4,2 | 154,9 | 4,2 | 0,6 |
| 2 | 115,5 | 96,9 | 12,2 | 16,0 | 15,2 | 1,7 | 2,3 | 131,2 | 5,5 | 0,7 |
| 3 | 134 | 83,5 | 10,5 | 11,9 | 11,9 | 1,5 | 1,7 | 113,4 | 6,9 | 0,8 |
| 4 | 150 | 74,6 | 9,3 | 9,3 | 10,7 | 1,3 | 1,3 | 102,2 | 8 | 1,0 |
| 5 | 164 | | | | | | | | | |

## *Versuch* 6.

Fütterung mit Muttermilch.

| No. der Lebenswoche. | Gew. des Kalbes zu Anfang der Woche. | 100 Pfund Thier durchschnittlich in 1 Woche consum. an Milch | Trock.-Subst. | nahm zu. | 100 Pfund Thier durchschnittlich in 1 Tage consum. an Milch. | Trock.-Subst. | nahm zu. | Proc. d. consum. Trockensubst. in der Zunahme. | 1 Pfd. Zunahme auf Milch. | 1 Pfd. Zunahme a. Trockensubst. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Pfd. | Pfd. | Pfd. | Pfd. | Pfd. | Pfd. | | Pfd. | Pfd. |
| 1 | 70 | 100 | 11,6 | 20,7 | 14,3 | 1,6 | 2,9 | 179 | 4,7 | 0,5 |
| 2 | 84,5 | 97 | 11,6 | 15,9 | 13,3 | 1,7 | 2,4 | 136,3 | 6 | 0,7 |
| 3 | 98 | 85,6 | 10,1 | 12,7 | 12,2 | 1,4 | 1,8 | 126,9 | 6,6 | 0,8 |
| 4 | 110,5 | 76,0 | 8,7 | 9,5 | 10,9 | 1,2 | 1,3 | 108,2 | 8 | 0,9 |
| 5 | 121 | | | | | | | | | |

## *Versuch* 7.

Fütterung abwechselnd Muttermilch und Sammelfass.

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 91 | 84,6 | 10,9 | 23,6 | 12,1 | 1,5 | 3,3 | 215 | 3,5 | 0,4 | Muttermilch |
| 2 | 112,5 | 99,5 | 11,7 | 10,2 | 14,2 | 1,6 | 1,5 | 87,7 | 9,1 | ,1 | Sammelfass |
| 3 | 124 | 67,7 | 8,5 | 12,5 | 9,7 | 1,2 | 1,8 | 147,6 | 5,4 | 0,7 | Muttermilch |
| 4 | 139,5 | 40,1 | 5,0 | 0 | 5,7 | 0,7 | 0 | 0 | 0 | 0 | Sammelfass |
| 5 | 140 | 40,1 | 5,0 | 0 | 5,7 | 0,7 | 0 | 0 | 0 | 0 | Sammelfass |
| 6 | 140 | | | | | | | | | | |

## *Versuch* 8.

Fütterung aus dem Sammelfass.

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 82 | 136,5 | 16,8 | 18,2 | 19,5 | 2,4 | 2,6 | 108,7 | 7,6 | 0,9 |
| 2 | 97 | 86,6 | 10,1 | 12,3 | 12,3 | 1,4 | 1,7 | 122,4 | 7,1 | 0,8 |
| 3 | 109 | 76,2 | 8,9 | 10 | 10,9 | 1,2 | 1,4 | 112,2 | 8 | 0,9 |
| 4 | 120 | 116,6 | 13,5 | 10,4 | 16,6 | 1,9 | 1,5 | 77,3 | 1 | ,3 |
| 5 | 132,5 | | | | | | | | | |

## *Versuch* 9.

Fütterung aus dem Sammelfass.

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 100 | 112 | 14,1 | 17 | 16 | 2 | 2,4 | 120,5 | 6,6 | 0,8 | Muttermilch |
| 2 | 117 | 95,7 | 10,5 | 5,9 | 13,7 | 1,5 | 0,8 | 56,4 | 16 | 1,8 | |
| 3 | 124 | 67,7 | 7,5 | 6,4 | 9,7 | 1,0 | 0,9 | 86 | 10,9 | 1,2 | |
| 4 | 132 | 42,4 | 4,7 | 0 | 6 | 0,7 | 0 | 0 | 0 | 0 | Sammel- |
| 5 | 132 | 42,4 | 4,7 | 0 | 6 | 0,7 | 0 | 0 | 0 | 0 | fass |
| 6 | 132 | 119,3 | 13,1 | 9,7 | 17 | 1,9 | 1,4 | 74,7 | 11,8 | 1,3 | |
| 7 | 145 | 115,8 | 12,8 | 10,3 | 16,5 | 1,8 | 1,5 | 80,5 | 11,4 | 1,1 | |
| 8 | 160 | | | | | | | | | | |

Die Versuche 1—4 sind besonders desshalb bemerkenswerth, weil den Kälbern in Bezug auf die Quantitäten der täglich zu consumirenden Milch völlige Freiheit gelassen wurde, so dass sie vollkommen ihrem Naturtriebe folgen konnten. Diese Versuche sollten daher einen ungefähren Masstab abgeben, über die den Thieren der 2. Abtheilung etwa zu reichenden Milchquantitäten. Bei Betrachtung vorstehender Tabellen ergiebt sich nun folgendes:

1. dass der *Nähreffect der Muttermilch, der in der ersten Woche am Stärksten war, von Woche zu Woche abnahm*, denn von Woche zu Woche war mehr Trockenstanz nöthig, um 1 Pfd. Zunahme zu bewirken, wie aus Rubrik II der Tabellen ersichtlich ist.

Selbstverständlich nämlich mussten sich die eigentlichen Nahrungswerthe der Milch in jeder Woche umgekehrt verhalten, wie die Zahlen, die angeben, wie viel Pfund Trockensubstanz in jeder betreffenden Woche nöthig waren: um 1 Pfund Zunahme zu bilden. Es müssen sich also z. B. die Nahrungswerthe in den einzelnen Wochen bei Versuch 2 umgekehrt verhalten wie die Zahlen 0,5: 0,7:0,7:0,9 etc., in Versuch 1 wie 0,7:0,8:0,9 etc.

Anschaulicher werden diese Verhältnisszahlen der Nahrungswerthe in den einzelnen Wochen, wenn man den Nähreffect der Milch in der ersten Woche = 10 setzt und auf diese Zahl die Nahrungswerthe der folgenden Woche bezieht. Setze ich z. B. in Versuch 1 den Nähreffect der Milch gleich 10, so wäre er

in der 2. Woche = 8,8
„ „ 3. „ = 7,7
„ „ 4. „ = 6,3
„ „ 6. „ = 5
„ „ 8. „ = 4,1

oder in Versuch 5 in der 1. Woche = 10 gesetzt.
„ „ 2. „ = 8,6 „
„ „ 3. „ = 7,5 „
„ „ 4. „ = 6

Eben so bemerkt man, dass (wie z. B. in den beiden angeführten Versuchen) *diese relativen Zahlen sich sehr nahe*

*kommen, dass also diese Abnahme des Nahrungswerthes der Muttermilch ziemlich regelmässig* und in gleicher Schnelligkeit *vor sich zu gehen scheint*, wo nämlich nicht durch andere Einflüsse, eine Unregelmässigkeit, Verlangsamung oder Beschleunigung dieser, Abnahme herbeigeführt wurde, wie durch den so gewöhnlichen Durchfall, durch den Genuss von zu viel oder zu wenig Milch. So ist z. B. in Versuch 2 in der 6. Woche durch den Durchfall der Nahrungswerth auf 2 herabgedrückt (1. Woche = 10) kommt aber in der 7. Woche, wo der Durchfall aufgehört hatte, auf 5 und in der 8. Woche auf 4,2, was mit den oben von Versuch 1 angeführten Zahlen fast genau übereinstimmt. Vergleicht man nun mit dem eben Gesagten die Ergebnisse der in den Versuchen 7, 8 und 9 ausgeführten Fütterung mit *normaler Kuhmilch*, so findet man zuerst, dass ein solches regelmässiges Abnehmen im Nahrungswerth mit jeder neuen Lebenswoche des Kalbes *nicht* oder nur in bedeutend geringerem Maasse Statt hatte, dass *also der Grund der bei der Muttermilch beobachteten Abnahme des Nähreffectes weniger im Kalbe, als in der Zusammensetzung der Milch zu suchen ist*, denn nach obiger Art berechnet, verhalten sich in Versuch 8 die Nähreffecte der normalen Kuhmilch in den 4 Lebenswochen wie 10:11,2:10:6,2. In Versuch 9 muss man von der 2. Woche an rechnen, da in der 1. Woche mit Colostrum gefüttert wurde, um das Kalb erst zu kräftigen. Dort verhalten sich sogar die Nähreffecte der 2., 3., 6. und 7. Woche wie 10:15:14:16 also stieg hier sogar der Nahrungswerth. Ferner ergiebt sich aus diesen Versuchen, *dass der Nahrungswerth der normalen Milch bedeutend geringer ist, als der der Muttermilch.* In Versuch 7 zeigte die normale Milch bereits einen so niedern Nähreffect in der 2. Woche, wie ihn die Muttermilch bei derselben Dosis erst in der 4. bis 5. Woche anzunehmen pflegt. Als hingegen in der 3. Woche wieder Muttermilch gereicht wurde, und zwar in sehr geringer Gabe, kam sogleich die alte hohe Verwerthung derselben wieder zum Vorschein, nämlich 7 Pfd. Trockensubstanz auf 10 Pfd. Zunahme. Interessant ist die bei Versuch 9 zu machende Beobachtung, dass in der 6. und 7. Woche die Unterschiede im Nähreffect zwischen

Mutter- und normaler Milch aufgehört hatten. Man vergleiche damit die 6. und 7. Woche in den Versuchen 1 und 2. Es hat dies aber darin seinen Grund, dass die Muttermilch unterdessen zu normaler Milch geworden ist. Ausser diesem aus der Uebereinstimmung dieser relativen Zahlen ersichtlichen ziemlich regelmässigen Abnehmen des Nahrungswerthes von Woche zu Woche, kommen sich auch

2. *die absoluten Nahrungswerthe der Milch in allen Versuchen ziemlich nahe* (wo nicht äussere anormale Einflüsse störend einwirkten), ich meine damit, dass fast in allen Versuchen *ziemlich gleiche Quantitäten von Trockensubstanz**) *zur Bildung von 1 Pfd. Zunahme in den entsprechenden Wochen erforderlich schienen.* Man findet nämlich, dass im Mittel aus allen Versuchen (NB. da, wo nur mit Muttermilch gefüttert wurde) zur Bildung von 10 Pfd. Gewichtszunahme erforderlich waren

in der 1. Woche 6—7 Pfd. Trockensubstanz in der Milch.
„ „ 2. „ 7—8 „ „ „ „ „
„ „ 3. „ 8—9 „ „ „ „ „
„ „ 4. „ 9—10 „ „ „ „ „

3. Trotz dieser Aehnlichkeit im Nahrungseffect der Milch bei allen Versuchen bemerkt man aber doch kleine Differenzen in der Ausnutzung der genossenen Milch, welche in ziemlich regelmässiger Beziehung zum Quantum

*) Man kann nicht gut anders, als die Milch nur nach ihrem Gehalte an festen Stoffen in diesen Versuchen in Berechnung bringen, da bei dem verschiedenen Gehalte der Milch verschiedner Individuen an Trockensubstanz, sehr differirende Verhältnisse zur Nahrung und Zunahme sich herausstellen würden, je nachdem die Milch wasserreicher oder ärmer ist, wenn man nämlich die frische Milch im Allgemeinen mit der Zunahme vergleichen wollte.

Leider fehlen die Angaben der Zusammensetzung der angewandten Milch in der umfassenden Arbeit von Lebel *(Journ. d'agriculture francais Mars 1853. p. 231)* und ebenso den Angaben von Ch. Mathis *(Journ. d'agric. practique de M. Barral 1855. p. 212)* Letzterer hat Versuche mit Kühen und Kälbern verschiedener Raçen angegeben, denen aber auch die betreffenden Milchanalysen fehlen, so dass die Versuche vollends bei der bekannten Verschiedenheit der Milch von Kühen aus verschiedenen Raçen leider sehr schwer unter einander vergleichbar sind.

der täglich genossenen Milch stehen, was recht augenscheinlich hervortritt, wenn man die von 100 Pfd. Thier täglich genossenen Quanta an Trockensubstanz mit dem wöchentlichen Zunehmen vergleicht (Rubr. 4 und 5 der Tabellen).

So waren zum Beispiel die (auf 100 Pfd. Thier berechneten)

| | *täglichen Zunahmen.* | | | | *wöchentl. Quanta an Trockensubstanz.* | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1. W. | 2. W. | 3. W. | 4. W. | 1. W. | 2. W. | 3. W. | 4. W. |
| bei 1 = | 4,9 | 2,9 | 2,2 | 1,6 | 25,7 | 18,1 | 14,5 | 13,2 |
| „ 3 = | 3,1 | 2,7 | 1,1 | 1,1 | 22,5 | 19,2 | 14,4 | 14,7 |
| „ 5 = | 4,2 | 2,3 | 1,7 | 1,3 | 19,2 | 12,2 | 10,5 | 9,3 |
| „ 2 = | 4,0 | 2,1 | 2,0 | 1,6 | 14,4 | 11,0 | 10,4 | 10,4 |
| „ 6 = | 2,9 | 2,4 | 1,8 | 1,3 | 11,6 | 11,0 | 10,1 | 8,7 |

*wöchentlichen Milchquanta*

| | 1. W. | 2. W. | 3. W. | 4. W. |
|---|---|---|---|---|
| bei 1 = | 210 | 148,1 | 127,8 | 116,6 |
| „ 3 = | 168 | 151 | 112,4 | 115,3 |
| „ 5 = | 125,8 | 96,9 | 83,5 | 74,6 |
| „ 2 = | 112 | 86 | 93,5 | 87,5 |
| „ 6 = | 100 | 97 | 85,6 | 76,0 |

Man sieht hieraus namentlich bei Vergleichung von 1 und 2, wie eine bedeutend höhere Nahrungsaufnahme doch nicht eine dem entsprechend grössere Zunahme zur Folge hatte, dass also 1 und 3 z. B. das Quantum Nahrung im Consum überschritten hatten, bei dem die grösste Ausnutzung der Milch stattfindet. Man ersieht dies auch aus Rubr. 11 der Tab., während nämlich zu 10 Pfund Zunahme z. B. beim 1. Versuch 7, 8, 9, 11 Pfd. Trockensubstanz in den ersten 4 Wochen nöthig waren, so waren bei Vers. 2 schon 5, 7, 7, 9 Pfd. ausreichend. Es war also bei 1 und 3 die Grenze des eigentlichen Erhaltungsfutters überschritten und die Thiere hatten mehr aufgenommen, als sie eigentlich brauchten.

In der 4. und 5. Woche von Versuch 7 und 9 wurde bei einem Consum von Trockensubstanz, das nicht mehr als 0,7 p. C. des lebenden Gewichtes betrug, *ein in jeder Weise vollkommener Stillstand im Wachsthum*, weder eine Zunahme noch Abnahme 14 Tage lang beobachtet, und man

könnte dieses Futterquantum als die Grenze ansehen, bei deren Ueberschreitung das Erhaltungsfutter zum Produktionsfutter wird. Es würde aber nicht gerechtfertigt sein diese Grenze dahin zu setzen, wenn man den Begriff von *Erhaltungsfutter* dahin definirt, dass er dasjenige Futterquantum bezeichne, welches genau zur Erfüllung aller *wesentlichen* Lebensbedingungen eines Thieres ausreicht, so dass einerseits kein Mangel, andrerseits kein Ueberfluss an Nahrungsstoffen Statt findet. Nun ist aber eine der wesentlichsten Lebensbedingungen eines jungen Thieres jedenfalls das Wachsthum. Es dürfte also nicht dasjenige Nahrungsquantum, bei dem die Kälber weder zu- noch abnehmen, sondern vielmehr diejenige Milchmenge das wahre Erhaltungsfutter für dieselben sein, das bei der grössten täglichen Zunahme die grösstmöglichste Ausnutzung der Milch zulässt. Denn dabei sind die wesentlichen Lebensbedingungen eines Kalbes erfüllt und doch weder ein Mangel noch Ueberfluss an Nahrung vorhanden.

Da nun die Schnelligkeit des Zunehmens der jungen Thiere mit jeder neuen Woche abnimmt, so wird sich natürlich auch das relative Quantum der in jeder Woche zur Erhaltung nöthigen Milch dem entsprechend mit vermindern müssen.

Aus diesen Versuchen würden sich also im angegebenen Sinne folgende Milchquanta als eigentliches Erhaltungsfutter an Muttermilch für Kälber in den ersten Wochen ergeben:

Auf 100 Pfund lebendes Gewicht würde ein Kalb bedürfen

| | an *Trockensubstanz* | dem würden *ungefähr* entsprechen *frische Milch* |
|---|---|---|
| 1. Woche | 12—20 Pfd. | 100—160 Pfd. |
| 2. „ | 11—13 „ | 90—110 „ |
| 3. „ | 10—11 „ | 80—100 „ |
| 4. „ | 8—10 „ | 60—80 „ |

Füttert man nun mehr als diese Mittelwerthe, so wird im oben angegebenen Sinne das Erhaltungsfutter zu Produktionsfutter, und es bleibt nun dem jedesmaligen Zwecke der Fütterung (ob man Mast-, Milch- oder Zuchtvieh er-

ziehen will) anheimgestellt, ob man ein solches Produktionsfutter anzuwenden hat, oder durch nicht Ueberschreiten jener Grenze eine mehr naturgemässe Aufzuchtsweise einhält. Ueber den Einfluss dieser beiden Fütterungsweisen auf die spätere Entwickelung der Thiere in Bezug auf Milchergiebigkeit, Mastfähigkeit etc. liegen freilich noch sehr wenig Versuche vor.

Von der 4. Woche an hört die specielle Eigenthümlichkeit der Muttermilch auf, wie schon oben bemerkt und wird dieselbe zu normaler Kuhmilch, wie dies deutlich ersichtlich ist bei Vergleichung der Versuche 1 und 2 mit 8 und 9, in den betreffenden Wochen.

Wie nun aus dem S. 13 über die Fütterung mit normaler Kuhmilch Gesagten sich ergab, dass der auffallend grössere Nahrungswerth der Muttermilch nicht ganz in einer vielleicht grösseren Verdauungsfähigkeit des Kalbes in der ersten Lebenszeit zu suchen ist, sondern dass dieselbe wenigstens einen Theil der grösseren Nahrungsfähigkeit ihrer eigenen specifischen Beschaffenheit verdanken muss (denn sonst müsste normale Kuhmilch in den ersten Lebenswochen denselben hohen Nähreffect äussern), so entsteht die Frage, welcher der Muttermilch eigenthümliche Bestandtheil diese grössere Assimilirbarkeit bedingt:

Der Fettgehalt in der ersten Milch erscheint nun allerdings laut den oben angeführten Analysen höher, als in der normalen Milch, ist es aber in Wahrheit nur scheinbar, denn auf Trockensubstanz bezogen erscheint er im Durchschnitt ziemlich gleich hoch mit dem der normalen Milch, so dass der Fettgehalt der ersten Milch nur mit dem hohen oder niedern Gehalt derselben an Trockensubstanz im Zusammenhange zu stehen scheint. Da ich aber hier alle Zahlen der Fütterungsversuche nur auf Trockensubstanz in der Milch bezogen habe, so dürfte vielleicht der Fettgehalt von geringerem Einfluss auf die grössere Assimilirbarkeit der Milch gewesen sein.

Eher aber dürfte hier der höhere Gehalt an Proteïnstoffen Beachtung verdienen, der, wie auf S. 7 sub 4 gesagt, zuweilen sogar doppelt so hoch ist, als in der normalen Milch, sowie der ibid. sub 5 besprochene höhere

Gehalt der Muttermilch an Albumin. Es schien nach den oben angeführten Analysen der hohe Albumingehalt eine wesentliche Eigenthümlichkeit der ersten Milch zu sein und erst in der 2. — 3. Woche sein Minimum zu erreichen. Vergleicht man diese Beobachtung mit dem aus den Fütterungsversuchen sich ergebenden höheren Nahrungswerthe der Muttermilch, der erst um dieselbe Zeit, etwa in der 3. — 4. Woche, mit dem der normalen Kuhmilch gleich wird, so liegt der Gedanke nicht fern, dass der Albumingehalt der Muttermilch damit im Zusammenhange stehe, vorausgesetzt nämlich, dass dieser hohe Albumingehalt im Colostrum *aller* Kühe sich vorfinde, und vor Allem vorausgesetzt, dass alle die angeführten hohen Albuminprocente nicht auf Täuschung beruhen. Denn bei der noch so dunkeln Kenntniss der Proteïnkörper überhaupt, können unbewusster Weise hier vielleicht Einflüsse unberücksichtigt geblieben sein (wie der hohe Salzgehalt des Colostrums, die relativ sehr grosse *Menge* der gesammten Proteïnstoffe, der Milchzuckergehalt u. a. m.), mit denen möglicherweise diese verschiedenen am Proteïngehalt beobachteten Erscheinungen in Zusammenhang stehen können, und bei deren genauerer Kenntniss und Eliminirung die ganzen Albuminprocente sich schliesslich vielleicht als durch dies oder jenes hervorgerufene Modificationen eines und desselben Proteïnkörpers herausstellen. Ob also dieser höhere Nahrungswerth der Muttermilch mit dem fraglichen Albumingehalt allein im Zusammenhange steht, kann nicht wohl entschieden werden; sicher steht nur, dass der Nahrungswerth der Milch in der ersten Woche am grössten war und abnahm, so dass er in der 3. — 4. Woche dem der normalen Kuhmilch gleich wurde, die in den ersten vier Lebenswochen des Kalbes angewandt, einen bedeutend geringeren Nahrungswerth äusserte, dass der Proteïngehalt der *trocknen* Muttermilch zu Anfang ebenfalls grösser war, und dass derselbe in derselben theilweise in anderer (vielleicht leichter assimilirbarer?) Form auftrat, als in der normalen Kuhmilch.

Schliesslich führe ich noch einige Versuche an, die angestellt wurden, um die Einflüsse kennen zu lernen, die

das *Vorwalten eines einzelnen Milchbestandtheils bei der Fütterung auf den Nahrungswerth der Milch ausübt.*

Es ist diese Frage besonders interessant in Betreff des späteren Ersatzes der Muttermilch durch andere Nahrungsmittel.

Ich benutzte zu diesen Versuchen 3 Kälber in der 3. und 4. Lebenswoche, und liess durch Vermischen der zu reichenden Milch mit Sahne und Molken theils Butter, theils Milchzucker vorwalten. Bei der Analyse fand ich
in den *Molken* 6,9 p. C. Trockens. u. 5,7 p. C. Zucker;
in der *Sahne* 31 p. C. Trockens. u. 22 p. C. Butter;
in der *abgerahmten Milch* 9,5 Trockens. u. 1,0 Butter.

1) Bekam ein Kalb in der 3. und 4. Lebenswoche 12 *Pfund normale Milch, gemischt mit* 12 *Pfund Molken*, also wöchentlich $7 \times (1{,}4 + 0{,}8) = 15{,}4$ Pfund Trockensubstanz. Darin waren aber nicht, wie in der normalen Milch, 5,5 Pfd., sondern 8,2 Pfund Milchzucker enthalten, also waren 2,7 Pfd. Caseïn und Butter durch eine gleiche Gewichtsmenge Milchzucker ersetzt worden.

Am Anfang der 3. Woche wog das Kalb 106 Pfund, am Anfang der 4. W. 119 Pfund und am Anf. der 5. W. 130 Pfund.

Also 100 Pfund Thier
*consumirten und nahmen zu*
3. W.: 14,5 Pfd. Trcksz. 12,2 Pfd., also kam auf 1 Pfd. Zunahme 1,2 Pfd. Trcksz.
4. W.: 12,9 Pfd. Trcksz. 9,2 Pfd., also kam auf 1 Pfd. Zunahme 1,4 Pfd. Trcksz.

2) Ein anderes Kalb bekam in der 3. und 4. Woche tägl. 20 *Pfd. abgerahmte Milch*, also wöchentlich 13,3 Pfund Trockensubstanz. Darin waren aber nicht, wie in normaler Milch, 2,9 Pfd., sondern nur 1,4 Pfd. Butter enthalten, also waren 1,5 Pfd. Butter durch Zucker und Caseïn ersetzt. Gewicht zu Anfang der 3. Woche 118 Pfd., der 4. Woche 125 Pfd., der 5. Woche 132,5 Pfd.

Also 100 Pfund Thier

*consumirten und nahmen zu*

3. W.: 11,2 Pfd. Trcksz. 5,9 Pfd., also kam auf 1 Pfd. Zunahme 1,9 Pfd. Trcksz.

4. W.: 10,6 Pfd. Trcksz. 6,0 Pfd., also kam auf 1 Pfd. Zunahme 1,8 Pfd. Trcksz.

3) Erhielt ein anderes Kalb in der 3. und 4. Lebenswoche *täglich* 16 *Pfd. normale Milch und* 3,5 *Pfd. Sahne*, also wöchentlich $7 \times (1{,}8 + 1{,}0) = 19{,}6$ Pfd. Trockensubstanz. In dieser Trockensubstanz waren aber nicht, wie in normaler Milch 4,3 Pfd., sondern 7,8 Pfd. Butter enthalten, also wurden 3,5 Pfd. Caseïn und Zucker durch ein gleiches Quantum Butter ersetzt.

Gewicht zu Anfang der 3. Woche 104 Pfd., der 4. W. 127 Pfd., der 5. Woche 147 Pfd.

Also 100 Pfund Thier

*consumirten und nahmen zu*

3. W.: 18,8 Pfd. Trcksz. 22,1 Pfd., also kam auf 1 Pfd. Zunahme 0,8 Pfd. Trcksz.

4. W.: 15,4 Pfd. Trcksz. 15,7 Pfd., also kam auf 1 Pfd. Zunahme 0,9 Pfd. Trcksz.

In der 5. und 6. Woche wurden täglich noch 3,5 *Pfd. Sahne zugelegt*, also 7 Pfund Trockensubstanz und darin 5 Pfund Butter. Demnach bekam es nun wöchentlich 26,6 Pfd. Trockensubstanz und darin 12,8 Pfd. Butter.

Gewicht zu Anfang der 6. Woche 165 Pfund und der 7. Woche 184 Pfund.

Also 100 Pfund Thier

*consumirten und nahmen zu*

5. W.: 18,0 Pfd. Trcksz. 12,2 Pfd., also kam auf 1 Pfd. Zunahme 1,4 Pfd. Trcksz.

6. W.: 16,1 Pfd. Trcksz. 11,5 Pfd., also kam auf 1 Pfd. Zunahme 1,3 Pfd. Trcksz.

Es zeigt sich hierbei, dass das Vorwalten der Butter in der Trockensubstanz der gereichten Milch den Nahrungswerth derselben unter allen andern Bestandtheilen der Milch am meisten, ja beinahe noch über den der Muttermilch erhöht. Denn bei einem so hohen täglichen Nahrungsquantum, wie es von dem hier zuletzt genannten

Kalbe verzehrt wurde, würde die Muttermilch gewiss keinen so hohen Nahrungswerth in der 3. und 4. Lebenswoche, nämlich 0,8 und 0,9 Pfd. Trockensubstanz auf 1 Pfd. Zunahme, geäussert haben, wie oben Vers. 1 und Vers. 3 zeigen.

Erst als in der 5. und 6. Woche das Quantum der Butter so gesteigert wurde, dass es beinahe die Hälfte aller festen Bestandtheile ausmachte, trat natürlich mit der Verminderung der relativen Zunahme eine Verminderung des Nahrungswerthes ein.

Der *Mangel an Butter*, der bei der Fütterung mit abgerahmter Milch eintrat, bewirkte dem eben Gesagten entsprechend eine sehr schlechte Ausnutzung der Milch (1,9 und 1,8 Pfd. Trockens. auf 1 Pfd. Zun.). Dazu kam, dass das Verhältniss der stickstoffhaltigen zu den stickstofffreien Bestandtheilen hier fast gerade umgekehrt war. Wenn nämlich bei der Fütterung mit Sahne, wo die höchste Verwerthung des Futters eintrat, die relative Menge der Proteïnkörper in der Trockensubstanz *bedeutend* geringer war, als die Menge von Butter plus Zucker, so war dieselbe bei Fütterung mit abgerahmter Milch wenigstens ebenso gross, wenn nicht grösser als die Menge der letztgenannten Körper. Wie man aus dem Erfolge sieht, war das letztgenannte Verhältniss weniger günstig für das Gedeihen des Kalbes, als das erstere. Daraus erklärt sich wohl, dass aus dem ersten Versuche mit Molken-Fütterung eine bessere Ausnutzung der Nahrung ersichtlich ist, weil hier die Menge der stickstofffreien Bestandtheile wieder bedeutend grösser war, als die der stickstoffhaltigen.

Zugleich ersieht man aber auch bei Vergleichung dieses Versuches mit dem letzten, wo Sahne gefüttert wurde, dass der Nahrungswerth nicht *allein* abhängig ist von dem Verhältniss der stickstoffhaltigen zu der allgemeinen Summe aller stickstofffreien Nährstoffe, sondern dass wiederum in den gesammten stickstofffreien Nährstoffen das Verhältniss der Butter zum Zucker, oder allgemeiner der Fettsubstanzen zu den Kohlenhydraten bedeutend mit massgebend zu sein scheint.

Das erstgenannte allgemeinere Verhältniss ist in bei-

den angeführten Versuchen sehr ähnlich, und doch gelangte bei Molkenfütterung $^1/_3$ weniger Trockensubstanz zur Verwerthung, wie bei Sahnefütterung. Bei ersterer bestand die Gesammtmenge der stickstofffreien Nährstoffe *praeter propter* aus 2 Theilen Butter und 8 Theilen Zucker, bei letzterer etwa aus 7 Theilen Butter und 5 Theilen Zucker. Sonach hätte 1) das Vorwalten der Fettsubstanzen in der Summe der stickstofffreien Nährstoffe den Nahrungswerth des Futters erhöht, das Vorwalten der Kohlenhydrate hingegen denselben verringert. 2) Das Vorwalten ferner der stickstoffhaltigen Bestandtheile hätte denselben verringert, das Vorwalten der stickstofffreien aber denselben erhöht*).

Es dürfte also aus diesen Versuchen hervorgehen, dass bei der Kälberfütterung wie in der ersten Zeit die Muttermilch der normalen Milch, so später eine butterreichere Milch einer fettarmen vorzuziehen ist, wenn das Kalb physisch schnell und gut gedeihen soll. Welche Fütterung aber pecuniär die gerathenere ist, muss sich Jeder nach seinen speciellen Zwecken und Verhältnissen im einzelnen Falle selbst berechnen.

*) Sollten sich die in obigen Analysen angeführten hohen Albumin- und niedrigen Zucker-Procente der Muttermilch bestätigen, so würde sich 1) die erste der hier angeführten Beobachtungen auch auf die Muttermilch ausdehnen, da hier die Butter dem Zucker überwiegend wäre, und man könnte dann vielleicht auch hierin den Grund des höheren Nahrungswerthes der Muttermilch im Vergleich mit normaler Milch suchen, da in letzterer der Zucker die Butter überwiegt. Wenn aber 2) das Vorwalten der N haltigen Nährstoffe vor den N freien *in den spätern Lebenswochen des Kalbes* den Nahrungswerth des Futters *erniedrigte*, würde umgekehrt der letztere in den beiden ersten Lebenswochen eben dadurch *erhöht* worden sein.

## II.

# Ueber die Zusammensetznng der Kuhmilch in verschiedenen Tagesperioden.

Die grossen Abweichungen in der Zusammensetzung der Milch, wie sie die bisherigen Analysen geben, veranlassten Boedeker (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVII, 150) zu neuen Untersuchungen, in welchen Milch zu verschiedener Tageszeit mittelst einer veränderten Methode analysirt wurde.

Die Kühe von ostfriesischer Raçe befanden sich lange Zeit in einem gleichmässig temperirten Stall, bekamen gleichförmige Fütterung, täglich zweimal eine Mischung aus Haferstroh, Heu, Runkelrüben, Oelkuchen und Bohnenschrot in gleichen Gewichtsverhältnissen, und zwar Morgens von 6—10 Uhr und Abends von 5—8 Uhr. Gemolken wurde regelmässig Morgens 4 Uhr, Mittags 12 Uhr und Abends 7 Uhr.

Das Wasser in der Milch wurde durch Eintrocknen derselben mit getrocknetem Gypspulver bestimmt; das Fett durch Ausziehen der trocknen Masse mit Aether, Abdestilliren des letztern und Trocknen bei 100° C.; die etwa sich zeigende Milchsäure durch Titriren mit dünner Natronlauge.

Der Milchzucker wurde mittelst titrirter Kupferlösung ermittelt, indem etwa 30 C. C. Milch, mit 60 C. C. Wasser verdünnt, mit Essigsäure stark angesäuert und gekocht waren. Das Filtrat nebst den Waschwässern wurde auf ein angemessenes Volum gebracht und davon zu 10 C. C. der Kupferlösung (nach Fehling bereitet) so lange hinzugesetzt, bis die überstehende Flüssigkeit farblos war. Wurde in einer zweiten Probe die zuerst gefundene Menge Zuckerlösung sogleich zu den 10 C. C. Kupferlösung hinzugesetzt, so reichte sie in der Regel nicht völlig aus, wahrscheinlich weil bei der ersten Probe das Kochen längere Zeit gedauert hatte. Statt Essigsäure darf man nicht eine Mineralsäure anwenden, sonst wandelt sich der Milch- in Traubenzucker

um und dann werden 10 Aequival. Cu statt $7^1/_2$ zur Zersetzung erforderlich.

Um das Albumin vom Caseïn, welches letztere aus der Differenz berechnet wurde, zu trennen, coagulirte man die Milch mittelst Lab bei 40—45° C. und schlug aus dem klaren Filtrat durch Kochen mit Essigsäure das Albumin nieder. Die directe Bestimmung des Caseïns giebt sehr schwankende Zahlen, weil es äusserst schwierig ist, das Caseïn vor der Behandlung mit Aether vollständig auszutrocknen.

Die Salze wurden in der mit Essigsäure coagulirten Milch durch Verdampfen des Filtrats und vorsichtiges Einäschern ermittelt.

Folgendes sind die Resultate der Analysen, angestellt im Januar:

| | Morgenmilch, spec. Gew. = 1,039 | | | Mittagsmilch, spec. Gew. = 1,038 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Mittel | | | Mittel |
| Feste Bestandtheile | 10,25 | 10,25 | 10,25 | 11,74 | 11,83 | 11,78 |
| bestehend in | | | | | | |
| Fett | 2,44 | 2,41 | 2,43 | 3,59 | 3,69 | 3,64 |
| Milchzucker | 4,03 | 4,17 | 4,10 | 4,45 | 4,36 | 4,41 |
| Albumin | 0,46 | 0,42 | 0,44 | 0,65 | 0,60 | 0,62 |
| Caseïn | 2,56 | 2,51 | 2,53 | 2,23 | 2,38 | 2,30 |
| Salzen | 0,76 | 0,74 | 0,75 | 0,82 | 0,80 | 0,81 |
| | 10,25 | | | 11,78 | | |
| Wasser | 89,75 | | | 88,22 | | |

Auf gleiche Weise hat Struckmann auch neben der Morgen- und Mittagsmilch die Abendmilch im Monat April untersucht und gefunden

| | Morgenmilch Spec. Gew. 1,038 Mittel aus 2 Vers. | Mittagsmilch Spec. Gew. 1,040 Mittel aus 2 Vers. | Abendmilch Spec. Gew. 1,036 Mittel aus 2 Vers. |
|---|---|---|---|
| Feste Bestdth. | 10,03 | 10,80 | 13,40 |
| bestehend in | | | |
| Fett | 2,17 | 2,63 | 5,42 |
| Milchzucker | 4,30 | 4,72 | 4,19 |
| Milchsäure | 0,05 | 0,05 | |
| Salze | 0,83 | 0,72 | 0,78 |
| Albumin | 0,44 | 0,32 | 0,31 |
| Caseïn | 2,24 | 2,36 | 2,70 |
| Wasser | 89,97 | 89,20 | 86,60 |

Daraus ergeben sich folgende Schlüsse:

1) Bedeutende Zunahme des Fettgehalts vom Morgen bis zum Abend, bei fast constantem Gehalt an Proteïnstoffen.

2) Höchster Betrag des Milchzuckers in der Mittagsmilch, abnehmend in der Abends gezogenen.

3) Das spec. Gew. der Milch ist durchaus kein Kriterium für den Werth der Milch; die Erhöhung desselben zeigt zwar Zunahme von Proteïnstoffen oder Milchzucker oder Salzen an, aber die Erniedrigung desselben kann eben so wohl durch Mehrgehalt an Fett wie durch Verdünnung mit Wasser bedingt sein.

---

## III.

## Ueber Leichenwachs *(Adipocire)*.

Von

**Ch. Wetherill.**

*(Transact. of the Americ. Philos. Society. Vol. XI.)*

(Im Auszug.)

Die abweichenden Meinungen der Gelehrten über die Natur und namentlich die Entstehung des Leichenwachses veranlassten den Verf. zu einigen Untersuchungen, da er durch die Ausräumung eines Kirchhofs und durch Geschenke in den Besitz von menschlichem und thierischem Adipocire gelangt war. Bekanntlich schreiben Einige die Bildung dieses Körpers der Feuchtigkeit, Andere der Trockniss des Bodens zu, in welchem die Leichen sich zersetzen. Die oben erwähnte Ausräumung eines Kirchhofs nun bot die bemerkenswerthe Erscheinung, dass die Leichen in einigen Gräbern in Fettwachs verwandelt waren, während die in andern unmittelbar an die vorigen stossenden vollständig verfault waren. Nicht minder befremdend ist die ausserordentlich gute Erhaltung mancher Leichen, wie z. B. die des Generals Washington, dessen Gesichtszüge noch nach der Aehnlichkeit seines Portraits erkenntlich waren, obwohl der nicht balsamirte Körper mehr als 40 Jahre im Grabe gelegen hatte.

Der Verf. untersuchte

1) die chemische Zusammensetzung verschiedener Proben von Adipocire;
2) die Zersetzung von Fleisch unter Wasser.

Die verschiedenen Proben Leichenwachs waren dreierlei Art: von Schaafen, von Menschen und von einem fossilen Ochsen.

Vor ungefähr 10 Jahren waren eine Anzahl Schaafe in einem feuchten Grunde umgekommen, und als sie jüngst ausgegraben wurden, fand sich an ihrer Stelle Adipocire in Klumpen, an denen die äussere Gestalt der Muskeln noch erkennbar war. Das Adipocire war unter dem Mikroskop amorph, fettig anzufühlen, schwamm auf Wasser und hatte einen besondern ranzigen Hammelgeruch, vermischt mit einem eigenthümlichen höchst widerlichen Geruch, der alles Leichenwachs begleitet, selbst das fossile.

Erhitzt schmolz es und verbrannte mit russiger Flamme, ein wenig mit Salzsäure brausenden Rückstand hinterlassend ($Ca\ddot{C}$). Unter dem Mikroskop weisskörnig, amorph, geschmolzen und erstarrt krystallinisch federförmig; ebenso sieht der Rückstand von der verdunsteten alkoholischen Lösung aus. Der trocknen Destillation unterworfen bleibt nur wenig kohliger Rückstand und man erhält ein flüchtiges Fett, welches erkaltend krystallisirt. Dieses letztere ist löslich in heissem Alkohol und scheidet sich beim Abkühlen theilweis aus. Die Masse, im Wasserbad geschmolzen und durch einen warmen Trichter filtrirt, lieferte ein hellkaffeebraunes Filtrat, welches bei 54° weich, bei 62° flüssig war und bei 50° undurchsichtig wurde. Es enthielt keinen Stickstoff und gab beim Pressen zwischen Papier an dieses Oelsäure ab. Der Rückstand auf dem Filter gab an siedenden Alkohol ein krystallisirendes Fett ab und bestand zuletzt aus Membranen, Zellgewebe, Wolle und Schmutz mit 30 p. C. feuerbeständigen Bestandtheilen.

Das Adipocire bestand in 100 Th. aus

| | |
|---|---|
| Festen fetten Säuren | 94,2 |
| Membranen u. Zellgewebe etc. | 2,3 |
| Asche und Schmutz | 3,5 |

Das durchfiltrirte geschmolzene Fett enthielt 0,73 p. C. einer dunklen Asche (hauptsächlich Ca, dann $\dddot{F}e$, Spuren $\ddot{\dot{P}}$ und $\ddot{S}$, $\dot{K}$ und $\dot{N}a$). Mit Kalilauge verseift, zeigte sich weder Ammoniak noch Cholesterin. Die durch Weinsäure zersetzte Seife gab eine mit rothbrauner Farbe in Alkohol lösliche Säure, die beim Erkalten sich zum grössten Theil wieder ausschied, und zwar in perlmutterglänzenden Blättern von Bocksgeruch; später schieden sich sternförmige Gruppen aus. Die Mutterlauge, mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, gab Bleisalze, die ein wenig ölsaures enthielten; was nicht ölsaures war, wurde zersetzt und seine Säure zu der ersten aus Alkohol gewonnenen hinzugethan. Die wässerige Lösung von weinsaurem Alkali enthielt kein Glycerin und kaum eine Spur einer flüchtigen fetten Säure von Bocksgeruch.

Der erste Krystallanschuss aus der alkoholischen Lösung des verseiften Fettes erkaltete nach dem Schmelzen sternförmig und hatte 55° Erstarrungspunkt, beobachtet an der auf der Thermometerkugel haftenden flüssigen Substanz. Im Capillarrohr begann es bei 57° zu schmelzen, war flüssig bei 59° und undurchsichtig bei 55°.

Der zweite Anschuss, dem ersten in der Wärme und beim Erstarren sich gleich verhaltend, begann im Capillarrohr bei 53° zu schmelzen, bei 54°—55° flüssig, bei 51° Krystalle bildend, bei 50° undurchsichtig.

Der dritte Anschuss hatte einen Schmelzpunkt von 50,5°.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes vermittelst Capillarröhren geschah in zuvor ausgekochtem Wasser, damit nicht Luftbläschen ins Capillarrohr schlüpfen. An das obere Ende des cylindrischen Quecksilbergefässes des Thermometers war eine Schnur geschlungen, in welche die Capillarröhren leicht hineingesteckt und zugleich mit dem Thermometer aus dem Wasser herausgehoben werden konnten; so lagen sie eng am Thermometer. Nahete sich die Temperatur dem Schmelzpunkt, dann wurde mit dem Thermometer das Wasser umgerührt, die Lampe entfernt und der Erstarrungspunkt beobachtet. Der Verf. ist der

Ansicht, dass die Bemerkung des Erstarrungspunktes unnütz sei, weil er von zufälligen Umständen abhängig, wie ja bekanntlich Wasser und andere Substanzen weit unter ihrem Erstarrungspunkt abgekühlt werden können; daher auch das Steigen des Thermometers während des Festwerdens der Substanz. In einem Falle hatten sich äusserst kleine Luftbläschen zwischen das Fett gedrängt, so dass es aus 3 Säulchen bestand. Von diesen war während des Erkaltens die eine noch ganz klar, während die andere schon matt war; aber sie schmolzen alle drei gleichzeitig. Daher hat der Verf. stets den Schmelzpunkt so bestimmt, dass er das Thermometer mit den Capillarröhren mehrmals aus dem Wasser herauszog, während dieses nahe beim Schmelzpunkt war, damit das Fett wieder erstarre und dann den Punkt notirte, wenn alles Fett auf einmal schmolz.

Das *menschliche Leichenfett* stammte aus zwei Gräbern, davon das eine 7 Fuss tief und 15 Jahre alt, das andere 5 F. tief und 5—6 Jahre alt, beide in feuchtem Grunde. Unter dem Mikroskop sahen beide Proben wie das des Schaafes aus, enthielten keine Fettkügelchen, sondern bestanden aus unregelmässigen Massen mit Membranen. Das Adipocire von No. 2 lag am Boden des Sargs und die Beine (*femur*, *tibia*) daneben; es war schwammig, innen dunkel gefärbt, aussen weich und weiss, hatte innen die Eindrücke der Gebeine, aussen die der Leichenkleider. Alkohol löste es unter Hinterlassung von nicht anastomosirenden Fasern, die ohne Kern in Essigsäure verschwanden. Eine Anzahl Haare verriethen, dass dieses Fett vom Abdomen stammte. Von Muskelsubstanz war unter dem Mikroskop in beiden Proben nichts zu entdecken. Es hatten beide den eigenthümlichen Geruch, der an Fäces erinnert, aber unangenehmer ist.

Die Schmelzpunkte der ursprünglichen Substanzen waren von

| | No. 1. | | No. 2. | |
|---|---|---|---|---|
| | a. | b. | a. | b. |
| Schmelzpunkt | 56° | 50° | 55° | 55° |
| Erstarrungspunkt | 50° | 43—44° | 50° | 50° |

a enthielt nur wenig, b viel Zellgewebe.

Das spec. Gew. schwankte zwischen 0,7487—1,0. No. 1 mit Schmelzpunkt 52—53° enthielt 0,573 p. C. Asche, No. 2 mit Schmelzpunkt 53—53° enthielt 0,18 p. C. Asche, welche in beiden Fällen aus Ca, $\dddot{Fe}$, $\dot{Na}$, $\dot{K}$, $\dot{Mg}$ (?), Cl und $\ddot{S}$ bestand.

Die Zusammensetzung der beiden Proben war in 100 Theilen

| | No. 1. | No. 2. |
|---|---|---|
| Fette, Farbstoff und Wasser | 97,8 | 97,3 |
| Gewebe | 2,2 | 2,7 |

Die Fette wurden verseift, No. 1 nach Chevreul's, No. 2 nach Heintz's Methode, wobei weder Ammoniak noch Cholesterin noch Glycerin sich zeigte. Die ausgesalzenen Seifen gaben beim Schmelzen etwas Thonerde und Magnesiaseife zu erkennen und bei der Zersetzung dunkel gefärbte Säuren, die krystallinisch erstarrten. Die von No. 1 hatte 57,5° Schmelzpunkt und 52° Erstarrungspunkt, gab mit einem gleichen Gewicht Alkohol geschmolzen ein dunkles Filtrat, wovon ein Tropfen dendritisch sternförmig erstarrte. Der Rückstand wurde mit 0,6 seines Gewichts Alkohol behandelt und das Ausgeschiedene von 59—60° Schmelzpunkt mit dem zuerst Erhaltenen vereinigt. Die dunkel gefärbte alkoholische Mutterlauge gab bei neuer Verseifung und Zersetzung mit Schwefelsäure keine Anzeichen vom Vorhandensein einer flüchtigen Säure. Aus dem Barytsalz liess sich etwas ölsaurer Baryt ausziehen. Die fette Säure aus der alkoholischen Lösung schmolz bei 61—62° und erstarrte bei 45°. Der gelbe Rückstand, welcher die reichlichste Menge ausmachte und wachsartige Oberfläche hatte, schmolz bei 43—46° und erstarrte bei 40—45°.

Das Adipocire No. 2 wurde mit einem gleichen Gewicht Alkohol geschmolzen, nach dem Erkalten gepresst, das aus dem Filtrat noch Abgeschiedene mit dem Pressrückstand vereinigt. Das Schmelzen mit Alkohol wurde unter jedesmaliger Verminderung des letzteren zweimal und zuletzt noch dreimal mit gleichem Gewicht wiederholt, wobei eine weisse blätterige Masse und eine gefärbte Flüssigkeit resultirten. Die weisse Fettmasse verhielt sich beim Krys-

tallisiren wie sogenannte Margarinsäure. Die Schmelzpunkte der fünf letzten Produkte von der Behandlung mit Alkohol waren

| | Schmelzpunkt. | Erstarrungspunkt. |
|---|---|---|
| No. 2. | 58° | 53° |
| „ 3. | 58° | 53—52° |
| „ 4. | 58° | 53—52° |
| „ 5. | 58,—58,5° | 53° |
| „ 6. | 60° | 55°—54° |

Die alkoholischen Flüssigkeiten setzten Fette ab von folgenden Schmelz- und Erstarrungspunkten.

| | Schmelzpunkt. | Erstarrungspunkt. |
|---|---|---|
| No. 1. | 36—46° | ? 41 ? blieb lange durchscheinend. |
| „ 2. | 39—41° | 37—35,5° |
| „ 4. | 59—62° | 40,5—35° |
| „ 5. | 62—66° | 58—53° |
| „ 6. | 53—56° | ? 41 ? wurde erst in gewöhnlicher Temperatur allmählich matt. |

Dass es isomere Modificationen der Fette gebe, hält der Verf. nicht für so ausgemacht, wie Duffy, sondern schreibt das spätere Erstarren des geschmolzenen Fettes bei steigender Temperatur der Entstehung einer Verbindung aus den verschiedenen Gemengen des Fettes zu.

Bei Zusatz von essigsaurer Magnesia und Essigsäure zu der alkoholischen Lösung No. 6 schieden sich zuerst glimmerartige Schuppen, dann beim Erhitzen ein Oel auf der Oberfläche aus. Die Schuppen waren eine Seife, deren Säure 72—73° Schmelzpunkt hatte, also Stearinsäure war; das Oel verhielt sich wie Palmitinsäure (62° Schmelzpunkt, 47—39° Erstarrungspunkt).

Das feste Fett No. 6, welches das am meisten durch Krystallisation gereinigte war, lieferte bei wiederholter Behandlung mit Alkohol und bei nochmaliger fractionirter Fällung mit essigsaurer Magnesia Produkte, deren Schmelzpunkt und Silbersalz *Palmitinsäure* anzeigte.

Aus der alkoholischen Mutterlauge wurden durch successive Fällung zwei Magnesiasalze erhalten, davon das aus der neutralen Lösung gefällte aus $MgC_{32}H_{31}O_2$ bestand und das aus der alkalischen erhaltene weisse amorphe aus

$Mg_2C_{32}H_{31}O_3$. Die Säure aus beiden schmolz bei 61°. Eine weitere Untersuchung durch fractionirte Fällung, zur Aufsuchung der Stearinsäure, war wegen Mangel an Material nicht thunlich.

Das *fossile Adipocire* von *Bison americanus* war ein weisses Pulver, unter dem Mikroskop amorph, talkig anzufühlen, von etwas unter 0,8365 spec. Gew. Durch heisse Salzsäure werden erdige Bestandtheile ausgezogen und das Fett erstarrt dann verwirrt krystallinisch, aus Alkohol krystallisirt es wie Margarinsäure. An siedenden absoluten Alkohol giebt die rohe Masse nichts ab zum Beweis, dass die fette Säure an eine erdige Base gebunden ist. Beim Verbrennen im Tiegel bildet sich kein Acroleïn und es bleiben 10,6 p. C. weisser Asche, die sich ohne Brausen in Salzsäure löst.

Die Zersetzung des Fettwachses durch Salzsäure war von einem ranzigen Geruch begleitet, die abgeschiedene Säure schied beim Schmelzen eine schwarze flockige Masse ab, wurde gelblich, wachsähnlich und hatte 51° Schmelzpunkt.

Das Adipocire bestand demnach aus

| | | |
|---|---|---|
| Fett nebst etwas Farbstoff | 86,31 | p. C. |
| Kalk und Spuren phosphors. Kalk | 10,10 | „ |
| Flockige organische Substanz | 3,59 | „ |

oder nach Abzug der organischen Substanz aus

| | |
|---|---|
| fetter Säure | 89,5 |
| Kalkerde | 10,5 |

Demnach scheint das fossile Adipocire ein neutrales Kalksalz der gewöhnlichen fetten Säuren des Talgs zu sein.

### *Versuche über die Bildung des Adipocire.*

Im März 1854 wurde ein Theil rohe und ein Theil gekochte Muskelfaser von dem Herzen eines Ochsen auf einem Objektglas unter einem Deckglas mit Wasser eingeschlossen und mit Siegellack ringsum verschlossen. Im April und Mai und selbst im Dezember war keine wesentliche Veränderung eingetreten.

Im November 1853 wurden 100 Grm. Käse in ein lose verschlossenes Gefäss gebracht, mit Wasser bedeckt, das

Wasser wurde zeitweilig erneuert. Ein Stück vom Käse war des Vergleichs halber zurückbehalten und in Papier verwahrt worden. Im December 1854 war der Käse in eine weisse, dicke, eiterähnliche Masse, leichter als Wasser, verwandelt; unter dem Mikroskop zeigten sich blattartige Krystalle und einige Oeltropfen. Der zurückbehaltene Käse war hart und auf der Oberfläche ölig. Beiden wurden, der erstere unter Wasser der letztere für sich, in verschlossenen Gefässen bei Seite gesetzt.

Im Novbr. 1853 wurden 673 Grm. eines Ochsenherzen mit Schuylkill-Wasser in einem verschlossenen Gefäss hingestellt und 816 Grm. eines solchen mit Citronensyrup und Mineralwasser. Im Dezember 1854 hatten die Höhlen und Klappen noch ihre Gestalt und die *chordae tendineae* waren vollkommen erhalten. Die Substanz im Mineralwasser war weniger zerfallen, als die andere, aber schwarz vom Schwefeleisen. Die Muskelfaser im Innern war bei beiden schmutzig gelbroth und zeigte unter dem Mikroskop noch ihre Structur, jedoch ohne die Querstreifung; bei der im Schuylkill-Wasser gelegenen Probe waren die Fasern zerbrochen, wurden von Alkohol nicht angegriffen und schrumpften mit heisser Essigsäure zusammen. Das Wasser reagirte stark alkalisch.

Zwei gekochte Eier, entschält, im Gewicht von 88 Grm., zwei andere mit Nadelstichen bis in die Mitte versehen, im Gewicht 97 Grm., und zwei andere nicht entschält, im Gewicht 96 Grm., wurden zusammen mit Wasser übergossen und in verschlossenem Gefässe aufbewahrt. Bald begannen sie sich zu zersetzen und verbreiteten heftigen Geruch. Im Dezember 1854 waren die entschälten Eier in gelbliche weisse Stücke zerfallen, das Wasser reagirte stark alkalisch, am Boden befand sich ein dicker Absatz, der unter dem Mikroskop nichts Krystallinisches zeigte.

Im Dezbr. 1853 wurde ein Ochsenherz von 1240 Grm. Gewicht in einer tubulirten Vorlage mit Sand so bedeckt, dass man noch einen Theil des Herzens sehen konnte. Auf den Sand liess man tropfenweis Wasser fallen und zog dieses nach Belieben ab. Im Mai 1854 war die organische Masse schwarz und $^1/_2$ Zoll über ihr begann eine grüne

parasitische Vegetation. Im Juni wurde das Herz, welches seine Gestalt beibehalten, zerschnitten; die Trennung der Kammern war deutlich, Klappen und *chordae tendin.* wohl erhalten, der grössere Theil der Fleischsubstanz roth, weich, von Speckconsistenz, stinkend und unter dem Mikroskop amorph, vermischt mit gestreiften Muskelfasern. Das Fett, welches absichtlich vom Herzen nicht entfernt worden war, zeigte sich hart, weiss und ähnlich dem Adipocire. Das Experiment wurde nun fortgesetzt. Im Dezember 1854 wurde das Herz herausgenommen, getrocknet an der Luft und wog nun blos 107 Grm., wesentlich aus dem Fett bestehend. Die *chord. tend.* waren völlig, die Klappen nur andeutungsweise erhalten. Der Geruch war talgig und zugleich wie Adipocire. Das Fett war hart und glich ganz dem Leichenwachs, war theilweis schwerer, theilweis leichter als Wasser, körnig, ein anderer Theil endlich war butterartig und von 0,8365 spec. Gew. Keiner der verschiedenen Theile enthielt Fettkügelchen, sondern nur Aggregate von eckiger weisser Fettsubstanz von ungefähr $^1/_4$ Durchmesser der Fettkügelchen. Aether zog das Fett aus und hinterliess zusammengeschrumpfte Membranen, die in Essigsäure meist transparent wurden.

Das Fett enthielt 0,102 p. C. Asche und verrieth beim Verbrennen keinen Geruch nach Acroleïn. Der Schmelzpunkt war ungefähr 47°.

Im Februar 1855, bis zu welcher Zeit das Fett in lose verstopftem Gefäss aufbewahrt war, wog es 97 Grm. d. h. 7,8 p. C. des ursprünglichen Herzens. Mit Alkohol geschmolzen und stark abgepresst, erhielt man 66 p. C. Fett. Berechnet man dies auf die ursprüngliche Masse des Herzens, so erhält man für diese 4,4 p. C. Fett, was wohl geringer ist, als der wirkliche Gehalt desselben.

Aus der alkoholischen Lösung wurde ein dunkel gefärbtes Fett erhalten, welches umkrystallisirt heller wurde, bei 69—70° schmolz und sich wie Stearinsäure verhielt, obwohl das Barytsalz nur 19,65 p. C. Ba enthielt; wahrscheinlich war die Reinigung nicht hinlänglich genug.

Obwohl der Verf. beim Beginn seiner Versuche zu der Annahme geneigt war, dass aus den Blut bildenden

Substanzen sich das Leichenwachs bildet, so ist er nach Vollendung derselben vielmehr der Meinung, dass nur das im Körper vorhandene Fett das Adipocire abgebe, ja dass sogar ein kleiner Theil des ursprünglichen Fettes bei der Fäulniss verloren gehe, indem er an der Zersetzung des faulenden Fibrins Theil nehme. Die Umbildung des gewöhnlichen neutralen Fettes in Leichenfett besteht in dem Verlust von Glycerin und fast der ganzen Oelsäure, so dass nichts als Stearin- und Palmitinsäure übrig bleiben. Eine ähnliche Verwandlung zeigen ja auch die Talgkerzen, welche 100 Jahre in einer Grube gelegen hatten. (Vergl. Beetz, Pogg. Ann. LIX, 111.)

Aus den Versuchen in den verschlossenen Flaschen sieht man, dass wenn die Menge des Fettes zum Fibrin nur gering ist, ersteres mit letzterem zugleich zerstört wird. So mag es auch bei vielen Leichen der Fall sein, namentlich wenn der feuchte Erdboden eine Zeitlang die Zersetzungsprodukte zurückhält.

Dass die Muskelfasern nicht zur Bildung von Adipocire beitragen, ist sehr wahrscheinlich, sonst würde man doch einmal unter dem Mikroskop eine Andeutung von der Structur der Faser gesehen haben, und in den obigen Versuchen hätte doch eine bemerkbare Zunahme an Fett eintreten müssen.

---

# IV.

# Ueber einige pflanzliche Stoffe aus Indien. Datiscin. Gardenin.

Von

**J. Stenhouse.**

*(Chem. Gaz. No. 318. p. 35.)*

(Im Auszug.)

Unter den indischen vegetabilischen Produkten hat der Verf. zunächst drei untersucht: Wurzeln von *Datisca*

*cannabina*, Gummi von *Gardenia lucida* und ein Stearopten aus *Ptychotis Ajowan*.

### *Datisca cannabina.*

Die Wurzeln von *Datisca cannabina* werden in Lahore benutzt, um Seide stark gelb zu färben. Die in 6—8 Zoll lange und $^1/_2$—$^3/_4$ Zoll dicke Stücken zerschnittene Wurzel hat eine tief gelbe Farbe. In den Blättern der Pflanze entdeckte Braconnot 1816 einen krystallisirbaren Stoff, das Datiscin, dessen Ansehen und Eigenschaften er richtig beschrieb (*Annal. de Chim. & Phys. III*, 277). Durch eine sonderbare Verwirrung ist aber der Name Datiscin als Synonym von Inulin in fast alle Lehrbücher übergegangen.

Die im Mohr'schen Apparat durch Holzgeist extrahirte zerquetschte Wurzel gab eine dunkelbraune Flüssigkeit, aus welcher nach hinreichender Concentration zur Syrupsdicke sich eine harzige Materie nebst Spuren von einer krystallinischen Substanz absetzte. Durch Zusatz eines halben Volums heissen Wassers schied sich der grösste Theil des braunen Harzes schnell aus und das Filtrat gab beim freiwilligen Verdampfen eine undeutlich krystallinische Substanz, Datiscin mit harzartigem Stoff. Durch Behandlung mit Leimlösung (zur Entfernung von Gerbstoff) und wiederholtes Krystallisiren aus schwachem Weingeist liess sich das Datiscin rein gewinnen.

In diesem Zustand hat es folgende Eigenschaften: farblos, in jedem Verhältniss in siedendem Alkohol, sehr leicht auch in kaltem löslich, aus dieser Lösung in seidenglänzenden Nadeln krystallisirend; in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich löslich, daraus in glänzenden Schuppen sich absetzend. In Aether nicht bedeutend löslich liefert doch diese Lösung die grössten Krystalle. Wird eine nicht zu concentrirte alkoholische Lösung mit Wasser vermischt, so scheidet sich anfangs nichts aus, später aber sehr reine schwach gelbliche Krystalle. Ungefähr bei 180° C. schmilzt Datiscin, bei höherer Temperatur verbrennt es mit Caramelgeruch und Hinterlassung einer voluminösen Kohle. Es ist in trocknem Luftstrom kaum ein wenig sublimirbar. Seine Lösungen schmecken stark bitter und reagiren neu-

tral; wiewohl sich Datiscin als schwache Säure verhält, denn es löst sich in Alkalien, Kalk- und Barytwasser und wird daraus durch Säuren wieder gefällt. Die wässerige Datiscinlösung wird durch Zinnsalz, wie durch neutrales und basisch essigsaures Bleioxyd hellgelb, durch Kupfersalze grünlich, durch Eisenoxydsalze bräunlich grün gefällt. Die Bleisalze sind gelatinös.

*Datiscetin.* Wenn wässerige Datiscinlösung wenige Minuten mit sehr verdünnter Schwefelsäure gekocht wird, so scheidet sich eine krystallinische Substanz, *Datiscetin*, ab und in der Lösung ist Traubenzucker. Das Datiscin gehört also zur Gruppe der Glucoside.

Datiscetin ähnelt äusserlich und in seinem Verhalten gegen Bleizucker sehr dem Datiscin, es bildet fast farblose Nadeln, die leicht in Alkohol löslich und in Wasser fast unlöslich sind; es unterscheidet sich aber vom Datiscin durch seine bedeutende Löslichkeit in Aether, durch Geschmacklosigkeit, höhern Schmelzpunkt und durch Verbrennen ohne Caramelgeruch. Es löst sich in Alkalien und wird daraus durch Säuren wieder gefällt. Der aus alkoholischen Lösungen erhaltene gelbe Bleiniederschlag, durch Alkohol und Wasser gewaschen, besteht aus $\dot{P}b_2C_{30}H_8O_{10}$. Die Analyse des Datiscetins führte zu der Formel $C_{30}H_{10}O_{12}$. Daraus würde folgen, dass wenn gleiche Aequivalente Zucker und Datiscetin bei der Zerlegung des Datiscins sich bilden, letzteres aus $C_{42}H_{22}O_{24}$ bestehen würde.

Nicht blos durch Kochen mit Schwefelsäure oder Salzsäure, auch mit blossem Wasser bildet sich aus Datiscin etwas Zucker, und durch Kochen mit starker Kalilauge und nachherige Absättigung mit Säuren kann man Datiscetin krystallinisch erhalten. Hefe und Emulsin scheinen keine Zersetzung des Datiscins zu bewirken.

Durch kalte gewöhnliche Salpetersäure bildet sich aus Datiscetin unter heftiger Einwirkung zuerst ein Harz und nachdem dieses gelöst ist eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche Krystalle von Pikrinsäure absetzt. Datiscin giebt unter diesen Verhältnissen Pikrinsäure und Oxalsäure, mit verdünnter Salpetersäure gekocht aber blassgelbe Krystalle

von den Eigenschaften der Nitrosalicylsäure, in der Kälte jedoch nach längerem Stehen und Verdampfen im Vacuo Pikrinsäure und Oxalsäure.

Mit schmelzendem Kalihydrat entwickelt Datiscetin Wasserstoff und die wässerige Lösung lässt bei Zusatz von Salzsäure eine harzige Substanz fallen, welche durch Sublimation lange farblose Nadeln vom Ansehen der Benzoësäure und den Reactionen der Salicylsäure liefert.

Destillirt man Datiscetin mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure, so geht eine Flüssigkeit vom Geruch und den Reactionen der salicyligen Säure über.

Aus den erwähnten Eigenschaften ergiebt sich, dass das Datiscin unter allen Glucosiden mit Ausnahme des Populins dem Salicin am nächsten steht.

Die Zerlegung mehrerer Glucoside, die als Färbestoffe dienen, hat gezeigt, dass häufig der darin enthaltene Paarling stärkere Färbekraft hat, als das Glucosid. So ist es auch in Bezug auf das Datiscin. Es ist daher den Färbern zu rathen, Farbstoffe solcher Art zuerst mit verdünnten Mineralsäuren zu behandeln, wie es ja beim Krapp schon geschieht.

### *Gummi von Gardenia lucida, Roxb.*

Die zu den Versuchen dienende Probe dieses Gummis war schon alt, hart, trocken, dunkelbraun mit grünlich gelben Flecken und fast geruchlos, nur schmelzend oder frisch angebrochen roch es wie Katzenurin. Ein vergleichsweise frisches Stück hat die Consistenz candirten Honigs und höchst widerlichen Geruch. Dr. Stocks sagt, das frische Gummi werde bei Wundenverbänden angewandt, um die Fliegen abzuhalten.

Aus der Lösung des Gummis in starkem Weingeist setzen sich erst einige Flocken, dann beim Verdampfen im Vacuo goldgelbe, glänzende dünne Krystalle von bitterem Geschmack ab, die in Wasser fast unlöslich, in Alkohol ziemlich leicht und in Aether viel weniger leicht löslich sind. Der Verf. nennt sie *Gardenin*.

Alkalien scheinen nicht wesentlich die Löslichkeit zu befördern. In heisser Salzsäure und Schwefelsäure löst

sich Gardenin leichter als in Wasser und wird durch letzteres aus ersteren anscheinend unverändert wieder ausgeschieden.

Die alkoholische Lösung des Gardenins giebt mit ammoniakalischem salpetersauren Silberoxyd oder basisch essigsaurem Bleioxyd keinen Niederschlag.

Mit concentrirter Salpetersäure liefert es Pikrinsäure, aber, wie es scheint, keine Oxalsäure.

So weit die geringe Menge der Substanz erlaubte, seine Eigenschaften zu erforschen, scheint das Gardenin den krystallisirbaren Harzen oder Bitterstoffen anzugehören.

---

## V.

## Ueber die oxalsaure Kalkerde.

Die Widersprüche, welche über Form und Zusammensetzung der oxalsauren Kalkerde noch vorhanden sind, hat E. E. Schmid (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVII, 225) zu erledigen versucht.

Die in den Pflanzenzellen von *Mamillaria quadrispina*, *Cereus senilis* und *Melocactus macroacanthus* vorkommenden Krystalle von oxalsaurem Kalk gehören dem tetragonalen (viergliedrigen, 2 + 1axigen) System an. Sie bestehen, frisch genommen, aus $\dot{C}a\ddot{C} + 3\dot{H}$ und verlieren an der Luft allmählich $^2/_9$ ihres Wassergehalts. Sie sollen sich auch bilden, wenn nach Lehmann verdünnte Lösungen von Kalksalz und oxalsaurem Alkali vermischt werden; aber der Verf. erhielt auf diese Art immer den gewöhnlichen Niederschlag. Im Harnsediment, welches mit Essigsäure behandelt wird, zeigen sie sich gleichfalls und können leicht mit der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia verwechselt werden, wenn diese gerade in der Combination zweier rhombischen Prismen auftritt, deren 4 in einem Punkt zusammenstossende Flächen unter dem Mikroskop vom Quadratoktaëder schwer zu unterscheiden sind.

Nach Lehmann enthalten diese Krystalle nur 1 At. Wasser.

Der Niederschlag, welcher in den Lösungen der Kalksalze durch oxalsaure Alkalien entsteht, soll nach Thomson, Vogel und Graham aus $\dot{C}a\ddot{C} + 2\dot{H}$, bei 100° aus $\dot{C}a\ddot{C} + \dot{H}$ bestehen; schon bei gewöhnlicher Temperatur und schneller im luftleeren Raum entweicht die Hälfte des Krystallwassers. Der Verf. erhielt für den Niederschlag aus neutralen Lösungen gefällt die Zusammensetzung $\dot{C}a\ddot{C} + \dot{H}$; er bestand bei 300facher Vergrösserung aus nicht deutlich eckigen Körnern. Als die zwei Lösungen von etwas angesäuertem Chlorcalcium und oxalsaurem Kali diffundirt wurden, bildeten sich zweierlei Krystallaggregate, verzweigte Blättchen mit netzförmiger Oberfläche und Dendriten aus klinorhombischen Täfelchen, die dachziegelförmig über einander lagen. Dieses Gemenge verlor an der Luft Wasser und entsprach in seiner Zusammensetzung einem Gemisch aus $\dot{C}a\ddot{C} + 2\dot{H}$ und $\dot{C}a\ddot{C} + \dot{H}$ mit Spuren von Chlorcalcium.

Lässt man eine Auflösung von Salpetersäure, die mit oxalsaurer Kalkerde in der Siedehitze gesättigt ist, erkalten, so scheiden sich, namentlich auf der Oberfläche, monoklinoëdrische (zwei- und eingliedrige) Krystalle aus, die luftbeständig sind, auch im Vacuo nichts verlieren und aus $\dot{C}a\ddot{C} + \dot{H}$ bestehen. Ihnen hängt hartnäckig Salpetersäure an. Dampft man die Mutterlauge von diesen Krystallen ein, so erhält man zunächst noch einige der erwähnten Krystalle, bei stärkerer Concentration aber breite Blätter von Oxalsäure und später wieder oxalsaure Kalkerde.

Aus der Lösung der oxalsauren Kalkerde in heisser Salzsäure von gewöhnlicher Concentration konnte der Verfasser nicht die von Fritzsche beschriebene Verbindung $CaCl + \dot{C}a\ddot{C} + 7\dot{H}$, auch nicht die von C. Schmidt für ein saures Oxalat gehaltenen rhombischen Tafeln bekommen, sondern er erhielt dieselben Krystalle, wie aus der Lösung in Salpetersäure. Nur in einer Beziehung weicht das Verhalten der salzsauren Lösung von der salpetersauren ab, dass erstere nämlich in keinem Zeitpunkt der Concentration

Krystalle von Oxalsäure absetzt. Dass sich kein saures Oxalat bildet, lehrt das Verhalten der Lösung nach dem ersten Krystallanschuss; mit Ammoniak nämlich abgesättigt enthält das Filtrat vom Niederschlag keine Kalkerde mehr.

Aus den vorstehenden Untersuchungen ergiebt sich demnach, dass es zwei Verbindungen der oxalsauren Kalkerde mit Wasser giebt; die eine, $\dot{Ca}\ddot{C} + 3\dot{H}$, kommt nur in den Pflanzenzellen vor, die andere, $\dot{Ca}\ddot{C} + \dot{H}$, erhält man durch Fällung der entsprechenden Salze. Was es mit der Verbindung $\dot{Ca}\ddot{C} + 2\dot{H}$ für eine Bewandniss habe, hat der Verf. nicht aufgeklärt; er scheint den Versuchen Graham's, Vogel's und Thomson's nicht zu widersprechen, aber diese Verbindung bei seinen Untersuchungen nicht erhalten zu haben.

Die als Mineral vorkommende oxalsaure Kalkerde, Whewellit, stimmt nicht nur in der Zusammensetzung $\dot{Ca}\ddot{C} + \dot{H}$, sondern auch in der Krystallgestalt mit der vom Vf. aus der salpetersauren Lösung erhaltenen überein.

---

## VI.

## Ueber die Anilotinsäure.

In Bezug auf diese von Piria entdeckte Säure (s. ds. Journ. XXXVI, 341) hatte Major (Lieb. u. Kopp. Jahresbericht 1854, p. 628) Piria's Versuche wiederholt, indem er 1 Th. Salicin mit 10 Th. Salpetersäure von 20° B. bei 15—20° in verschlossenem Gefäss schüttelte, und war zu dem Resultat gekommen, dass die Anilotinsäure identisch sei mit der Nitrosalicylsäure. (Im vorigen Jahre habe auch ich genau nach Piria's Vorschrift 1 Th. Salicin mit 8 Th. Salpetersäure von 24° B. hingestellt und eine gelbe krystallisirte Säure mit den Eigenschaften der Nitrosalicylsäure erhalten. W.) Auf Major's Einspruch hat nun Piria

seine ausführlicheren Angaben aus den *Annali della Università Toscane* in dem *nuovo Cimento II*, 299 (daraus in den Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVII, 253) mitgetheilt und diese enthalten Folgendes:

Die Bildung der Anilotinsäure hängt weniger von der Concentration der Salpetersäure, als von dem Gehalt an Untersalpetersäure ab. Man wähle daher eine schwache mit Stickoxyd gesättigte Säure oder 6 — 8 Th. Salpetersäure von 20° B. auf 1 Th. Salicin und stelle die Mischung in einem dicht verschlossenen Gefäss an einen kühlen Ort. In offenen Gefässen bildet sich aus demselben Gemenge nur Helicin.

Die Anilotinsäure krystallisirt in langen dünn zugespitzten Prismen von bitterem und adstringirendem Geschmack. Sie ist geruchlos, in kaltem Wasser sehr wenig, in warmem etwas besser, in Alkohol und Aether leicht löslich. In siedendem Wasser verliert das ungelöst Bleibende sein Krystallwasser. Die wässrige Lösung ist farblos, reagirt stark sauer und färbt sich mit Alkalien gelb; sie färbt nicht die Salze des Kupfers, Silbers, Quecksilbers, Baryts, Zinks, Mangans und der Talkerde, auch nicht die neutralen Bleisalze, aber die basischen gelb. Mit Eisenoxydsalzen färbt sie sich intensiv roth, ohne Niederschlag zu geben.

In concentrirter warmer Schwefelsäure löst sich die Anilotinsäure ohne Zersetzung und scheidet sich beim Erkalten wasserfrei wieder aus.

Der Krystallwassergehalt, 12,8 p. C., geht im Vacuo bei 100° weg. Die wasserfreie Säure schmilzt beim Erwärmen zu einer klaren, krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen theils unzersetzt sich verflüchtigt, theils unter Hinterlassung eines kohligen, schwach verpuffenden Rückstandes sich zerlegt.

Die Salze der Anilotinsäure sind meist löslich und krystallisirbar, die neutralen farblos, die basischen gelb. Durch Säuren werden sie zersetzt und die Anilotinsäure scheidet sich in weissen, voluminösen Flocken aus.

Die Analysen gaben folgendes Resultat:

| | Krystallisirte S. | | Rechnung. | Wasserfreie S. | | Rechnung. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 40,00 | 40,00 | 40,00 | 45,75 | 45,63 | 45,95 |
| H | 4,21 | 3,93 | 3,86 | 3,00 | 2,93 | 2,73 |
| N | — | — | 6,67 | 7,69 | 7,69 | 7,65 |
| O | — | — | 49,47 | — | — | 43,67 |

Daraus berechnet sich die Formel $\dot{H}C_{14}H_4NO_9 + 3\dot{H}$ und $\dot{H}C_{14}H_4NO_9$. Sie ist also mit der Nitrosalicylsäure gleich zusammengesetzt, unterscheidet sich aber von letzterer, aus Indigo dargestellt, durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser, die Farblosigkeit ihres Kali- und Ammoniaksalzes und die Unlöslichkeit ihres Silbersalzes.

---

## VII.

## Einwirkung der Schwefelsäure auf Nitrile und Amide.

In der Absicht, von den sogenannten Nitrilen (Cyanäthern) aus einen Uebergang zu den Alkohol-Derivaten zu finden, haben G. B. Buckton und A. W. Hofmann (*Chem. Gaz.* No. 319, pag. 58) das Acetonitril der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure unterworfen. Nimmt man gleiche Raumtheile beider Körper, so tritt eine energische Reaction ein, die man durch allmähliches Mischen und jedesmalige Abkühlung verhüten kann. Ist dies geschehen, so verändert die Flüssigkeit ihre Farbe kaum und bei Zusatz von Wasser und nachheriger Absättigung durch kohlensauren Baryt erhält man ein krystallisirtes Salz mit den Eigenschaften des von Melsens beschriebenen essigschwefelsauren Baryts und der Zusammensetzung $\dot{B}a_2C_4H_2O_2\ddot{S}_2$.

Werden Acetonitril und rauchende Schwefelsäure auf einmal unter einander gegossen und das Gemisch erhitzt sich sehr stark, so tritt reichliche Kohlensäureentwicklung auf und der mit Wasser und kohlensaurem Baryt gekochte harzartige Rückstand liefert ein prächtig krystallisirtes Salz von der Formel:

$$\dot{B}a_2C_2H_2\ddot{S}_4 + 4\dot{H}.$$

Dieses ist von bemerkenswerther Beständigkeit, verliert bei 100° nichts an Gewicht, bei 170° C. aber 4 Atome Wasser. Bis 220° erleidet es dann keine weitere Veränderung, in stärkerer Hitze zersetzt es sich in Wasser, Schwefelbarium, schweflige Säure, Schwefel und Kohlenoxyd. Mit rauchender Salpetersäure kann es Stunden lang ohne die geringste Zersetzung gekocht werden.

Das Ammoniaksalz der Säure krystallisirt in mehr als Zoll langen schiefen farblosen Prismen, $(NH_4)_2C_2H_2\ddot{S}_4$, die wasserfrei und bis 190° C. vollkommen beständig sind.

Das Silbersalz, dargestellt durch Digestion von Silberoxyd mit der wässrigen Lösung der Säure, bildet grosse Krystalle $Ag_2C_2H_2\ddot{S}_4$, die leicht in Wasser, nicht in Alkohol oder Aether sich lösen.

Die freie Säure erhält man am bequemsten durch vorsichtige Fällung des Barytsalzes mit Schwefelsäure, auch durch Zersetzung des Silber- oder Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff. Sie krystallisirt in langen Nadeln, ist deliquescirend und hat einen scharf sauren Geschmack, etwa wie Weinsäure.

Die Verf. schlagen für diese Säure den Namen *Methyltetraschwefelsäure* (*Metylo-tetra-sulphuric acid*) vor und betrachten sie vorläufig als aus Sumpfgas mit 4 At. $\ddot{S}$ gebildet. Ihre Entstehung ist so zu erklären:

$$\underbrace{C_4H_3N}_{\text{Acetonitril.}},\ 3\dot{H}\ddot{S} \text{ und } 2\dot{H} = \underbrace{C_4H_4O_4\ddot{S}_2}_{\text{Essigschwefelsäure.}} \text{ und } N\dot{H}_4\ddot{S}$$

$$\underbrace{C_4H_3N}_{\text{Acetonitril.}} \text{ und } 5\dot{H}\ddot{S} = \underbrace{C_2H_4\ddot{S}_4}_{\text{Methyltetraschwefelsäure.}},\ N\dot{H}_4\ddot{S} \text{ und } 2\ddot{C}$$

Darnach bietet die Einwirkung der Säuren wie der Basen auf die Essigsäure eine merkwürdige Analogie dar. Sie zerfällt mit beiden in Kohlensäure und Sumpfgas. Durch Basen wird die Kohlensäure gebunden und Sumpfgas frei, durch Säuren findet das Umgekehrte statt.

Man denkt bei der Methyltetraschwefelsäure sogleich an das Carbylsulfat, aber von diesem unterscheidet sich

erstere durch ihre grössere Beständigkeit in der Zusammensetzung.

Da Acetamid vom Acetonitril nur durch den Mehrgehalt von 2 At. Wasser sich unterscheidet, so liefert es mit Nordhäuser Schwefelsäure auch Methyltetraschwefelsäure und eignet sich zu dieser Gewinnung bequemer als das Acetonitril. Nur wird in diesem Fall in der Regel nicht die freie Säure, sondern ihr Ammoniaksalz ausgeschieden.

Die Existenz der Methyltetraschwefelsäure hat schon Melsens bei seinen Untersuchungen über die Essigschwefelsäure angedeutet; denn er fand in der Mutterlauge vom Silbersalz der letztern ein krystallinisches Salz von der Zusammensetzung $C_2H_2Ag_2S_4O_{12}$.

## VIII.

## Einwirkung des Wassers auf gewisse methylschwefelsaure Salze.

Die in einer früheren Mittheilung (s. ds. Journ. LXVII, pag. 42) erwähnte Zersetzung einiger methylschwefelsaurer Salze hat A. Church genauer studirt und theilt darüber Folgendes mit (Phil. Mag. XI. No. 69, p. 68):

Das durch Einwirkung des Jodmethyls auf methylschwefelsaures Silberoxyd erhaltene methylschwefelsaure Methyloxyd ist von dem durch Destillation des Holzgeistes mit Schwefelsäure entstehenden schwefelsauren Methyloxyd nicht zu unterscheiden und des letztern Formel sollte daher verdoppelt werden. So wie schwefelsaures Aethyloxyd, mit Wasser gekocht, sich in Alkohol und Isäthionsäure (Parathionsäure) und Spuren von Methionsäure zerlegt, so findet auch mit schwefelsaurem Methyloxyd eine analoge Zersetzung statt.

Wenn nun die Zersetzungsprodukte des schwefelsauren Methyloxyds (als methylschwefelsaures Methyloxyd be-

trachtet) durch Wasser dieselben sind, wie die des methylschwefelsauren Baryts, so ist es wahrscheinlich, dass die erste Phase der Zersetzung folgende ist: $2.C_2H_3O\ddot{S} + \dot{B}a\ddot{S} = 2\dot{B}a\ddot{S}$ und $C_4H_6S_2O_8$

(d. h. $2.C_2H_3O\ddot{S}_2$ oder $C_2H_3O.C_2H_3OS_2O_6$)

und die zweite Phase besteht darin, dass das methylschwefelsaure Methyloxyd mit Wasser sich in Holzgeist und die beständige Methyloxydschwefelsäure zerlegt:

$C_2H_3O.C_2H_3OS_2O_6$ und $2\dot{H} = C_2H_4O_2$ und $C_2H_4O\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}$.

Möglicher Weise ist die Formel der gewöhnlichen Holzätherschwefelsäure $C_4H_8S_4O_{16}$ und die der beständigen $C_2H_4S_2O_8$.

Da schwefelsaures Methyloxyd sowohl als methylschwefelsaure Salze bei ihrer Zersetzung den gleichen Knoblauchsgeruch verbreiten, so muss man annehmen, dass die durch siedendes Wasser oder bei gewöhnlicher Temperatur sich zerlegenden methylschwefelsauren Salze schwefelsaures Methyloxyd entstehen lassen, wenn auch nur für einen Augenblick, da dasselbe schnell wieder in Holzgeist und Methyloxydschwefelsäure zerlegt wird.

Um diese Ansicht durch einen Versuch zu prüfen, wurde methylschwefelsaures Aethyloxyd durch Wasser zersetzt, um zu erfahren, ob die Endprodukte Holzgeist und Aetherschwefelsäure oder Weingeist und Methyloxydschwefelsäure seien, oder ob sich zuerst aus zwei Atomen der Verbindung je 1 Atom neutrales schwefelsaures Methyl- und Aethyloxyd bilde und diese dann sich weiter zerlegten in Holzgeist und Methyloxydschwefelsäure und Alkohol und Aetherschwefelsäure. Diese Zersetzungen veranschaulichen sich so:

$$C_2H_3O\ddot{S} + C_4H_5O\ddot{S} \text{ und } 2\dot{H} = \begin{matrix} C_2H_4O_2 \text{ und } C_4H_5O\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S} \\ \text{oder} \\ C_4H_6O_2 \text{ und } C_2H_3O\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S} \end{matrix}$$

$2.C_2H_3O\ddot{S} + C_4H_5O\ddot{S} = C_4H_6S_2O_8$ und $C_8H_{10}S_2O_8$

$C_4H_6S_2O_8$ und $2\dot{H} = C_2H_4O_2$ und $C_2H_3O\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}$

$C_8H_{10}S_2O_8$ und $2\dot{H} = C_4H_6O_2$ und $C_4H_5O\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}$

Wenn methylschwefelsaures Silberoxyd, Jodmethyl und wasserfreier Alkohol in einem zugeschmolzenen Rohr bei hoher Temperatur erhalten werden, so lässt sich nach vollendeter Einwirkung schwefelsaures Methyloxyd abdestilliren, welches in Berührung mit Wasser allmählich, bei 100° sogleich in Holzgeist und β Methyloxydschwefelsäure (die der Isäthionsäure entsprechende beständige Säure) übergeht. Die letztere bildet mit Baryt das schon früher beschriebene beständige gut krystallisirte Salz, und entsteht stets, auf welche Weise man auch das dazu dienende schwefelsaure Methyloxyd gewonnen haben möge.

So wie man das Produkt der Zersetzung des Methyloxyd-Natrons durch Jodäthyl nicht von dem Produkt der Einwirkung des Aethyloxyd-Natrons auf Jodmethyl unterscheiden kann, in derselben Art scheint auch methylschwefelsaures Aethyloxyd mit dem ätherschwefelsaurem Methyloxyd identisch zu sein und beide liefern mit Wasser dieselben Zersetzungsprodukte.

Wenn methylschwefelsaures Aethyloxyd mit warmem Wasser so lange digerirt wird, bis das Oel verschwunden ist und seinen eigenthümlichen Geruch verloren hat, so geht bei der Destillation eine brennbare Flüssigkeit über, welche, über gebranntem Kalk und $\dot{C}u\ddot{S}$ entwässert, ein bei 78 — 80° C. siedendes Destillat (Alkohol) giebt. Im Rückstand der Retorte bleibt eine saure Flüssigkeit, die ein Barytsalz mit 62,43 p. C. Baryt gab, also ein Gemenge aus äthyloxyd- und methyloxydschwefelsaurem Baryt im Verhältniss von 6 : 5 war. Als der Kalk von der Rectification des Alkohols mit Wasser destillirt und das Uebergegangene mit $\dot{C}u\ddot{S}$ entwässert war, wurde bei dem Destilliren eine kleine Menge Holzgeist von 65—67° C. Siedepunkt erhalten.

Es entstehen also bei der Zerlegung des Methyl-Aethyl-Aethers sowohl Holzgeist und Weingeist, als auch β Methylschwefelsäure und Isäthionsäure.

# IX.

# Ueber neue phosphorhaltige Basen.

Von

**Aug. Cahours** und **A. W. Hofmann.**

*(Compt. rend. t. XLI, 1855. (No. 20.) p. 831.)*

In einer früheren Arbeit hat Paul Thenard verschiedene Verbindungen des Phosphors mit Methyl beschrieben, welche den Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff correspondiren, indem das darin vorhandene Methyl als Substitut für Wasserstoff angesehen werden kann. Thenard erhielt diese Verbindungen bei Einwirkung des salzsauren Methyloxyds auf Phosphorcalcium, beschäftigte sich aber nicht näher mit derselben.

Die Verf. versuchten nun zunächst die dem Ammoniak und dem Ammonium entsprechenden phosphorhaltigen Verbindungen darzustellen und benutzten im Allgemeinen den von Thenard angegebenen Weg, nur wendeten sie statt des Phosphorcalciums das Phosphornatrium an, welches leicht durch directes Zusammenbringen von Natrium und Phosphor erhalten wird und ersetzten das Chlormethyl durch Jodmethyl. Die gegenseitige Einwirkung beider ist sehr lebhaft, es bilden sich brennbare und detonirende Produkte und machen die Arbeit ziemlich gefährlich. Die endlich entstehenden Produkte sind schwer zu trennen. Doch gelang es, die Existenz folgender Verbindungen nachzuweisen:

$PMe_2$, flüssig, dem Kakodyl entsprechend;
$PMe_3$, „ dem Stibäthyl und dem Triäthylamin analog zusammengesetzt;
$PMe_4J$, schön krystallisirte Substanz, correspondirend dem Tetramethylammoniumjodür.

Da aber diese Darstellungsweise zu unsicher war und die entstehenden Produkte so schwierig zu trennen sind, so haben die Verf. eine andere Methode versucht, welche die erwähnten Körper in grösserer Menge und reinerem Zu-

tande liefert. Diese fanden sie in der Einwirkung von hosphorchlorür auf Zinkmethyl, Zinkäthyl und Zinkamyl.

Bringt man diese Körper in ein mit Kohlensäure gelltes Uförmiges Rohr und leitet Dampf von Phosphorhlorür durch dasselbe, so erhitzt sich die Masse stark nd man erhält zuerst einen dickflüssigen Körper, der eim Erkalten fest wird.

Diese feste Masse ist eine Verbindung von Chlorzink mit Triphosphomethylamin, oder Triphosphoäthylamin etc. Die Reactionen erklären sich leicht nach folgenden Gleichungen:

$$PCl_3 + 3(C_2H_3Zn) = 3ClZn + P(C_2H_3)_3,$$
$$PCl_3 + 3(C_4H_5Zn) = 3ClZn + P(C_4H_5)_3,$$
$$PCl_3 + 3(C_{10}H_{11}Zn) = 3ClZn + P(C_{10}H_{11})_3.$$

Beim Destilliren dieser Chlorzinkverbindungen mit überschüssiger concentrirter Kalilauge entsteht Chlorkalium und Zinkoxydkali und als Destillationsprodukte erhält man sehr stark alkalisch reagirende Flüssigkeiten, deren Geruch denen der arsenhaltigen Basen ähnlich ist. Ihre Analyse zeigte, dass sie Triphosphomethylamin, Triphosphoäthylamin und Triphosphoamylamin sind.

Sie bilden mit den Säuren krystallisirbare, leicht lösliche Salze. Ihre Chlorverbindungen geben mit Platinchlorid bei allmählichem Abdampfen orangefarbene schön krystallisirte, leicht lösliche Verbindungen.

Das Triphosphomethylamin giebt, mit Jodmethyl zusammengebracht, unter starkem Erhitzen eine feste Masse, welche leicht löslich in Alkohol ist und aus dieser Lösung in langen weissen Nadeln beim Verdunsten erhalten werden kann.

Diese sind Tetraphosphomethylammoniumjodür:

$$P(C_2H_3)_4J.$$

Aehnlich, jedoch nicht so energisch wirkt das Jodäthyl, es giebt die der vorigen isomorphe Verbindung:

$$P(C_2H_3)_3(C_4H_5)J.$$

Mit Jodamyl erhält man die Verbindung:

$$P(C_2H_3)_3(C_{10}H_{11})J.$$

Das Triphosphäthylamin, eben so mit Alkoholradikalen behandelt, giebt:

$P(C_4H_5)_3(C_2H_3)J$,
$P(C_4H_5)_4J$,
$P(C_4H_5)_3(C_{10}H_{11})J$.

Die zweite dieser Verbindungen krystallisirt sehr schön.

Das Triphosphamylamin gab folgende Verbindungen:

$P(C_{10}H_{11})_3(C_2H_3)J$,
$P(C_{10}H_{11})_3(C_4H_5)J$,
$P(C_{10}H_{11})_4J$.

Diese Jodverbindungen werden von Silberoxyd leicht zersetzt und es entsteht Jodsilber und leicht lösliche, sehr stark basische Verbindungen.

Diese gaben mit Chlorwasserstoffsäure krystallisirbare Salze, welche mit Platinchlorid verbunden werden können.

Das Chloroplatinat des Tetraphosphomethylammonium und das des Tetraphosphäthylammonium sind nach folgenden Formeln zusammengesetzt:

$P(C_2H_3)_4Cl, PtCl_2$,
$P(C_4H_5)_4Cl, PtCl_2$.

Werden diese Jodverbindungen mit salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd behandelt, so entstehen durch doppelte Zersetzung Jodsilber und die Salze der Basen mit den entsprechenden Säuren.

Wird bei diesen Reactionen das Phosphorchlorür durch Arsenchlorür, $AsCl_3$, ersetzt, so erhält man Chlorzink und Triarsenmethylamin, Triarsenäthylamin etc.

Aehnlich scheint auch das Chlorwismuth zu wirken, jedoch giebt dies nicht so bestimmte Resultate.

Die Verf. behalten sich vor, sowohl über diese Körper Ausführlicheres, als auch über die Einwirkung anderer flüchtiger Chlorüre auf das Zinkmethyl und Zinkäthyl später Mittheilungen zu geben.

# X.

# Ueber das Pyroxylin.

Von

**A. Bechamp.**

*(Compt. rend. t. XLI, 1855. (No. 20.) p. 817.)*

II. Abhandlung.

In Anschluss an meine frühern Untersuchungen über das Pyroxylin und über sein Zersetzungsprodukt durch Ammoniak*), dem ich die Formel gab: $C_{24}H_{17}O_{17},4NO_5$, so wie über die Regeneration der Baumwolle aus dem Pyroxylin mittelst Eisenchlorür**) habe ich die Einwirkung der Alkalien und der reducirenden Agentien näher untersucht, wobei ich nachstehende Resultate erhielt.

Wenn Salpetersäure unter günstigen Umständen auf organische Substanzen wirkt, so verbindet sie sich mit diesen unter Elimination von Wasser. Vergleicht man die Einwirkung der Alkalien und reducirenden Substanzen auf diese Verbindungen, so findet man, dass die einen, wie das Nitrobenzin, in neue stickstoffhaltige Verbindungen umgewandelt werden, welche den ganzen Stickstoff der Nitroverbindungen enthalten, dagegen andere, wie Salpeteräther, die ursprüngliche Verbindung liefern, während die Salpetersäure als solche oder in neuen stickstoffhaltigen Verbindungen austritt.

Ich habe nun gefunden, dass sich das Pyroxylin wie salpetersaures Aethyloxyd und im Allgemeinen wie die Nitrate verhält.

Ich untersuchte die Einwirkung der fixen Alkalien und des Ammoniaks auf das Pyroxylin bei Gegenwart von Wasser oder auf seine alkalihaltige, ätherische Auflösung.

---

*) Dies. Journ. Bd. LVIII, p. 15. (I. Abhandlung.)

**) Ebend. Bd. LX, p. 186.

Bei Einwirkung des kaustischen Kalis erhält man in Gegenwart von Wasser, eben so wie mit Ammoniak, Produkte, welche weniger Stickstoff enthalten als das Pyroxylin; es tritt Salpetersäure dabei aus, aber es ist diese Einwirkung nicht scharf. Jedoch führt sie zu der auffallenden Beobachtung, dass sich dabei Zucker bildet, welcher, da er nicht im Pyroxylin präexistirt, als unter dem Einfluss des Alkalis gebildet angesehen werden muss, zumal unter dem Einfluss reducirender Mittel aus dem Pyroxylin nur Cellulose regenerirt wird.

Reiner ist die Reaction, wenn man die Alkalien auf die Auflösung des Pyroxylins in alkoholhaltigem Aether wirken lässt.

Man erhält in diesem Falle durch Kalihydrat eine Verbindung von der Formel:

$$C_{24}H_{17}O_{17},3NO_5.$$

In Bezug auf die Regeneration der Cellulose führe ich nur noch folgende 2 Versuche an, welche beweisen, dass das Pyroxylin eine Verbindung von der Natur der Nitrate ist.

1) Behandelt man Pyroxylin mit dem Bihydrat der Schwefelsäure, so wird es davon nicht gelöst, auch erhöht sich die Temperatur nicht; bald aber bemerkt man den Geruch von freier Salpetersäure. Verdünnt man die Mischung nach Verlauf von 24 Stunden mit Wasser, filtrirt und destillirt die Flüssigkeit, so treten dabei keine rothen Dämpfe auf, wohl aber geht Salpetersäure über.

2) Wenn man das Pyroxylin nicht mit Eisenchlorür, sondern mit essigsaurem Eisenoxydul reducirt, so entwickelt sich kein Stickstoffoxyd, dagegen bildet sich Ammoniak, was im Filtrat leicht durch Kali nachgewiesen werden kann. Die gleiche Reaction findet bei salpetersauren Salzen statt, wovon ich mich überzeugt habe, indem es mir gelang, die Säure derselben durch Eisenfeile und Essigsäure in Ammoniak umzuwandeln. Vielleicht kann hierauf eine neue Methode zur Bestimmung der Salpetersäure gegründet werden. Diese Thatsache verdient mit

der Wirkung des essigsauren Eisenoxyduls auf das Nitrobenzin verglichen zu werden, im ersten Fall tritt aller Stickstoff in Form. von Ammoniak aus, wie bei den Nitraten, und die ursprüngliche Substanz wird regenerirt; im zweiten Falle dagegen bleibt aller Stickstoff in dem entstehenden neuen Produkte, dem Anilin.

Durch Einwirkung der Alkalien einerseits und der reducirenden Mittel andererseits wird daher die Existenz zweier verschiedener Gruppen nitrirter Körper dargethan. Aus den einen wird die ursprüngliche Verbindung regenerirt, aus den andern eine neue stickstoffhaltige Verbindung gebildet.

Die Möglichkeit, aus dem Nitroprodukte den ursprünglichen Körper wieder herzustellen, findet sich beim Salpeteräther, dem Nitroglycerin, dem Nitromannit, Xyloïdin, dem Nitroquercit, den Nitroverbindungen der Cellulose etc. Alle diese Verbindungen sind analog den Aethern, z. B. dem Essigäther und den Verbindungen des Glycerins mit Säuren zu betrachten, nicht aber den Nitroverbindungen von der Natur des Nitrobenzins.

Ich schlage für diese Derivate der Cellulose folgende Nomenclatur vor:

$C_{24}H_{17}O_{17}, 5NO_5, 2HO$ = Penta-Nitrocellulose.
$C_{24}H_{16}O_{16}, 4NO_5, HO$ = Tetra-Nitrocellulose.
$C_{24}H_{17}O_{17}, 3NO_5$ = Tri-Nitrocellulose.
$C_{24}H_{20}O_{20}$ = Cellulose.

# XI.
# Elektrolytische Untersuchungen.

Von

**Magnus.**

(A. d. Ber. d. Berl. Akademie.)

Es ist bekannt, dass die Salzlösungen dem von Faraday aufgestellten Gesetze der äquivalenten Zersetzung durch den galvanischen Strom nicht folgen, da dieselben, wie Daniell*) gefunden hat, so zersetzt werden, dass sich neben einem Aequivalent Säure und Basis noch ein Aequivalent Wasserstoff und Sauerstoff abscheidet.

Wenn man nämlich ausser der Salzlösung noch ein Voltameter mit verdünnter Schwefelsäure in denselben Strom einschaltet, so entwickeln sich aus beiden, der Salzlösung und dem Voltameter, gleiche Mengen von Gas, ausserdem aber wird das Salz zersetzt und es scheidet sich zunächst der positiven Elektrode ein Aequivalent freier Säure, und zunächst der negativen ein Aequivalent freier Basis ab. Die Zersetzung der Salzlösung ist also doppelt so gross, als die im Voltameter.

Um diese auffallende Erscheinung zu erklären oder um sie in Uebereinstimmung mit dem Faraday'schen Gesetz zu bringen, sah sich Daniell genöthigt, das schwefelsaure Natron zu betrachten, nicht, wie es allgemein geschieht, als bestehend aus Basis und Säure, sondern als aus Natrium mit einer Verbindung von Ein Atom Schwefel und 4 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt. Er hat diese Verbindung mit dem Namen Oxysulphion belegt, und ist der Ansicht, dass alle Sauerstoffsalze ähnlich zusammengesetzt seien, so dass man das schwefelsaure Kupferoxyd als bestehend aus Kupfer und Oxysulphion, das salpetersaure Kali aus Kalium und Oxynitrion u. s. f.

---

*) *Philos. Transactions. for 1839, p. 89 u. 97.* — Pogg. Ann. Ergz.-Bd. I. 565 u. 580.

betrachten müsse. Eine Ansicht, welche er später in einer mit Prof. Miller*) in London gemeinsam veröffentlichten, umfassenderen Arbeit zu bestätigen gesucht hat.

Wiewohl diese Ansicht mit der von H. Davy über die Zusammensetzung der Salze zuerst aufgestellten übereinstimmt, und sich auch vom rein chemischen Standpunkte manches für dieselbe sagen lässt, wie dies namentlich von Berzelius im dritten Bande seines Lehrbuchs geschehen ist, so lassen sich doch, wie gleichfalls von Berzelius an derselben Stelle auseinandergesetzt wird, noch weit mehr Gründe gegen dieselbe vorbringen, unter denen einer der hauptsächlichsten sein möchte, dass es bisher nicht hat gelingen wollen, weder das Oxysulphion, noch irgend eine der analogen Verbindungen darzustellen.

Fast Alle, die sich nach Daniell und Miller mit der Zersetzung der Salze durch den galvanischen Strom beschäftigt haben, sahen sich genöthigt, die Daniell'sche Erklärung als richtig anzuerkennen. So namentlich Herr Prof. Buff**) in seiner Abhandlung über das elektrolytische Gesetz, ferner Herr de la Rive in dem vor Kurzem erschienenen zweiten Theil seines *Traité d'Electricité****) und auch Herr E. Becquerel†) in seiner Abhandlung *des Lois qui président à la décomposition électrochimique des corps.* Nur Herr Hittorf††) geht in seiner Untersuchung *über die Wanderung der Jonen* von einer andern Erklärung aus, die indess die vorhandenen Schwierigkeiten nicht zu beseitigen scheint.

Der Verf. hat zunächst die Versuche Daniell's wiederholt. Er hat im Allgemeinen dieselben Resultate erhalten, doch schied sich nicht immer für ein Aequivalent Sauerstoff ein volles Aequivalent freier Säure und Basis aus, sondern diese letzteren betrugen nur zwischen 60

*) *Philos. Transact, for 1844, p. 1.* Pogg. Ann. LXIV, p. 18.
**) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXV, p. 1.
***) p. 313.
†) *Ann. de Chim. et de Phys. III. Ser. Tome XI, p. 259.*
††) Pogg. Ann. LXXXIX, p. 177.

und 80 p. C. von dem Aequivalent des Sauerstoffs. Derselbe ist alsdann zur Erklärung dieser anscheinend doppelten Zersetzung übergegangen und hat gezeigt, dass man für dieselbe der Annahme Daniell's nicht bedarf. Vielmehr glaubt er aus seinen Versuchen schliessen zu müssen, dass, *um einen einfachen Körper aus einer Verbindung zu scheiden, stets dieselbe Kraft erforderlich ist, derselbe mag mit nur einem einfachen Körper zu einer binären oder mit mehreren einfachen Körpern zu einer salzartigen Verbindung vereinigt sein.*

Mit Hülfe dieses Satzes ist es nicht schwer, nachzuweisen, dass das Faraday'sche Gesetz der äquivalenten Zersetzung nicht nur für binäre, sondern auch für salzartige und alle andere unorganische Verbindungen anwendbar ist.

Daniell fand sich, wie aus seiner Replik*) auf die Einwände hervorgeht, welche Dr. Hare gegen ihn erhoben hatte, zur Annahme seiner Theorie besonders genöthigt, weil er auf keine andere Weise zu erklären vermochte, wie es zugehe, dass derselbe Strom, welcher das Metall zur negativen Elektrode, also in der einen Richtung fortführt, den Sauerstoff und die Säure, also zwei Körper in entgegengesetzter Richtung fortzuschaffen vermag. Allein eine Fortschaffung in dem Sinne, wie sie Daniell aufgefasst zu haben scheint, findet nicht statt, und es lässt sich zeigen, dass wenigstens in gewissen Fällen für ein Aequivalent Metall oder Wasserstoff, der an der negativen Elektrode frei wird, ein Aequivalent Sauerstoff und ein Aequivalent Säure an der positiven Elektrode frei werden muss.

Um diese Fälle bestimmter bezeichnen zu können, hat der Verf. sich zunächst mit den Bedingungen beschäftigt, unter denen die Ausscheidung einer Substanz durch den Strom aus einem Elektrolyten stattfindet, in dem mehrere ausscheidbare Substanzen vorhanden sind. Er ist hierbei zu dem Resultate gelangt, dass die Ausscheidung abhängt:

1) von der Dichte des Stroms;

*) *Phil. Mag. for 1843, XXII, 461.*

2) von dem Verhältniss, in welchem die verschiedenen Substanzen sich in der Flüssigkeit vorfinden;

3) von der Beschaffenheit der Elektroden;

4) von der grössern oder geringern Leichtigkeit, mit welcher die eine oder die andere Substanz innerhalb der Flüssigkeit von Schicht zu Schicht fortgeführt werden kann, so wie von den Hindernissen, welche durch poröse Scheidewände oder sonst auf irgend eine Art dieser Fortführung entgegenstehen.

---

# XII.

# Notizen.

## 1) *Ueber das Verhalten des Chloroforms zu andern Körpern, namentlich zum Ammoniak.*

Von Heintz.

(Ber. d. Berl. Akademie.)

1) Natrium kann in einem zugeschmolzenen Rohre mit Chloroform bis zu 200° C. erhitzt werden, ohne darauf zersetzend einzuwirken.

2) Ameisensaures Bleioxyd wirkt auf Chloroform bei einer Temperatur, bei der es bei Abwesenheit des letzteren noch nicht zersetzt wird, nicht ein.

3) Bei einer Temperatur von 190° C. zerlegt sich das ameisensaure Bleioxyd beim Ausschluss von Sauerstoff in Blei, Kohlensäure und Wasserstoff nach der Formel $C_2HO_3 + PbO = 2CO_2 + H + Pb$.

4) Unter dem Einfluss von trocknem Ammoniakgase zerlegt sich der Dampf des Chloroforms erst bei einer Temperatur, die der Rothgluht nahe liegt. Es entsteht Chlorammonium und Cyanammonium. Wird aber die Temperatur zu hoch gesteigert, so setzt sich eine braune Substanz im Glasrohr ab, die ohne Zweifel Paracyan ist, das aus dem Cyanammonium sich gebildet hat.

5) Wird die wässrige Auflösung des Ammoniaks längere Zeit hindurch mit Chloroform bis gegen 150° C. erhitzt, so bildet sich kein Cyanammonium, sondern nur ameisensaures Ammoniumoxyd neben Chlorammonium.

6) Setzt man die Lösung des Ammoniaks in wasserfreiem Alkohol mit Chloroform gemischt längere Zeit einer Temperatur von 180° bis 190° C. aus, so kann sich neben vielem Cyanammonium auch etwas ameisensaures Ammoniumoxyd bilden. Zuweilen ist aber weder das eine noch das andere zu entdecken. Dann hat sich eine grössere Menge einer braunen Substanz gebildet, die Kohlenstoff und Stickstoff in grosser Menge enthält, und ohne Zweifel im Wesentlichen aus Paracyan besteht.

7) Ausserdem entsteht hierbei eine grössere oder kleinere Menge von Aethylamin, deren Bildung jedoch allein durch die Gegenwart des Alkohols und Ammoniaks bedingt, und gänzlich unabhängig von der des Chloroforms ist.

---

## 2) *Quantitative Untersuchungen an einem erweichten Kindergehirn.*

Von Prof. Schlossberger.

Im Anschluss an die unter meiner Leitung von Hauff und Walther am *gesunden* Menschengehirn angestellten Versuche, ferner an v. Bibra's umfassende Arbeit über denselben Gegenstand und an meine eigenen Analysen über das Gehirn der Neugeborenen und Greise — theile ich im Nachstehenden nach derselben Methode durchgeführte quantitative Bestimmungen über Wassergehalt und Menge der sogenannten Gehirnfette bei einem *erweichten* Kindergehirn mit.

Dasselbe stammte von einem $1^1/_4$-jährigen kräftigen Knaben her, der einer acuten Gehirnerweichung erlegen war. Die Section hatte Herr Oberamtsarzt Dr. Wanner den Tag nach dem Tode gemacht und das Gehirn mir völlig frisch übergeben. Mehrere Gehirntheile waren so weich, dass sie unter dem Finger zerflossen und haupt-

sächlich solche wurden in Arbeit genommen. Auf der Oberfläche des Gehirns hatte sich theils wässriges, theils plastisches Exsudat vorgefunden, die *Dura mater* war fast überall dem Schädel fest angewachsen. Die Behandlung hatte hauptsächlich in Darreichung von Calomel, zuletzt von Jod bestanden; überdies waren 12 Tage lang beinahe unausgesetzt Eisumschläge auf den Kopf applicirt worden.

I. *Graue Substanz* (*Hirnrinde*) in 100 Theilen:

| Wasser (bei 120° bestimmt). | Aetherextract. |
|---|---|
| 85,23 | 3,04 |
| 85,16 | 2,16 |

II. *Balken.*

| | |
|---|---|
| 82,89 | 7,81 |
| 83,20 | 7,18 |
| 83,70 | 7,35 |

III. *Sehhügel.*

| | |
|---|---|
| 84,10 | 5,83 |
| 85,01 | 5,52 |

IV. *Streifenhügel.*

| | |
|---|---|
| 85,63 | 4,82 |
| 84,98 | 4,36 |

Ich gebe die nackten Data einer sorgfältigen Bestimmung. Leider ist gerade das Kinderhirn noch so wenig Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, dass ich kein normales Gehirn derselben Altersstufe mit obigem Falle in Parallele setzen kann. Im Vergleich zum Gehirn des Fötus und Neugeborenen ist dieses erweichte Gehirn eines $1^1/_4$-jährigen Kindes trotz der Erweichung ansehnlich *wasserärmer* und reicher an den in Aether löslichen Nervenstoffen (s. die Zusammenstellung in meiner vergl. Thierchemie. Lief. 1. p. 55 u. f.) Ueberhaupt ist mir fraglich, ob mit den von den Pathologen „Erweichung" genannten Zuständen nothwendig ein grösserer Wasserreichthum verbunden ist, wie es auf den ersten Blick scheinen könnte. Ich werde diese Frage bei der ersten günstigen Gelegenheit dem Versuche unterwerfen.

Tübingen, den 29. Januar 1856.

### 3) *Ueber das Paraffin.*

Von Franc. Filipuzzi.

(A. d. Sitzungsber. d. Wiener Akad. 12. Jul. 1855.)

Hr. Prof. Redtenbacher hatte von White Young & Co. in Glasgow eine Sorte Paraffin erhalten, welche aus einem bituminösen Schiefer dargestellt war und vom Verf. näher untersucht wurde.

Das fragliche Paraffin war weiss, krystallinisch, fettglänzend, geruch- und geschmacklos, von 0,861 spec. Gew. bei +15° C. und 55° C. Schmelzpunkt. In einer hinreichenden Menge siedenden Alkohols löste es sich völlig auf und schied sich beim Erkalten krystallinisch aus. Die ausgeschiedenen Massen zeigten unter dem Mikroskop dreierlei Gestalt: verfilzte Nadeln, eckige Körner und perlmutterglänzende Blätter. Aus der concentrirten Mutterlauge setzten sich nur perlmutterglänzende Blätter ab, die sich eben so bei wiederholtem Lösen und Erkalten ausschieden und ihren Schmelzpunkt von 45° C. nicht änderten.

Als die erste Krystallmasse von dreierlei Form in Alkohol gelöst wurde, schieden sich beim Erkalten perlglänzende Blätter von 48° C. Schmelzpunkt aus und bei weiterm Verdunsten erhielt man nur verfilzte Nadeln neben eckigen Körnern, die durch wiederholtes Lösen und Ausscheiden stets in derselben Form und neben einander sich ausschieden, ohne dass man sie von einander trennen konnte. Auf diese Art wurden 9 verschiedene Antheile aus dem Paraffin gesondert mit folgenden Schmelzpunkten:

| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. |
|---|---|---|---|---|---|
| 45° | 48° | 49° | 49,5° | 51° | 56,5° |

| 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|
| 57° | 57,5° | 58° C. |

Die Elementaranalyse einige dieser Antheile zeigte, dass sie isomere oder polymere Kohlenwasserstoffe seien. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

| | 45° | 49,5° | 56,5° | 57,5° | 58° Schmlzp. |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 85,47 | 85 53 | 85,72 | 85,77 | 85,69 |
| H | 14,29 | 14,23 | 14,31 | 14,21 | 14,29 |

Durch mehrtägige Behandlung mit concentrirter Salpetersäure löste sich das Paraffin völlig auf und die mit Wasser verdünnte Lösung trübte sich kaum. Bei der Destillation wurde eine flüchtige fette Säure im Destillat erhalten, welche an Kali gebunden, mit Schwefelsäure und Alkohol behandelt wurde und dabei den Geruch des Butteräthers verrieth. Es war aber so wenig davon vorhanden, dass sich nicht ein buttersaures Salz, für die Analyse geeignet, daraus darstellen liess; nur buttersaures Aethyloxyd mit seinen charakteristischen Eigenschaften wurde abgeschieden.

Die rückständige salpetersaure Flüssigkeit gab beim Verdampfen eine feste Masse, die beim Auflösen in wenig Wasser und Verdunsten Krystalle von Bernsteinsäure lieferte, woraus das Silbersalz dargestellt und analysirt wurde.

Aus seinen Versuchen zieht der Verf. den Schluss, dass das Paraffin von fetten Körpern abstamme und vermittelst eines Reductionsprocesses aus ihnen gebildet sei.

---

4) *Cyanverbindungen des Kupfers und Ammoniaks.*

Wird ammoniakalische Lösung von Kupferoxydhydrat so lange in wässrige Blausäure eingetragen, bis die blaue Farbe nicht mehr verschwindet, so scheiden sich nach Hilkenkamp (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVII, 218) beim Erkalten der Lösung glänzende grüne Blättchen aus, die luftbeständig, in kaltem Wasser unlöslich sind, in heissem Wasser und feucht bei 100° sich unter Abscheidung eines braunen Körpers zersetzen und aus

$$2CuCy + CuCy + 2NH_3 + 2\dot{H}$$

bestehen.

Die Analyse ergab in 100 Theilen:

| | | | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Cu | 54,25 | 54,48 | 54,94 |
| $NH_3$ | 11,70 | 11,43 | 11,79 |
| Cy | 27,46 | 17,15 | 17,04 |
| H | — | — | 6,24 |

Mit sehr verdünnter Schwefelsäure behandelt entwickelt sich Blausäure und es scheidet sich weisses Kupfercyanür (60,85 p. C.) aus. Durch fixe ätzende oder kohlensaure Alkalien werden die grünen Krystalle in der Kälte blau, in der Kochhitze braun durch Aetzlauge; siedendes kohlensaures Alkali wirkt ähnlich, zieht aber einen Theil des Salzes aus und giebt beim Erkalten blaue Blättchen. Heisses Ammoniak löst die grünen Krystalle und setzt sie erkaltend theilweis wieder ab, ein anderer Theil wird ebenfalls in blaue Blättchen verwandelt.

Am besten erhält man diese blaue Verbindung, wenn die grüne in gleichen Volumtheilen nicht zu verdünnte Lösung von Aetz- und kohlensaurem Ammoniak in der Wärme gelöst und dann längere Zeit gekocht wird. Die niederfallenden blauen Blättchen, mit kaltem Wasser ausgewaschen, zeigen sich gegen Reagentien, welche die grüne in die blaue Verbindung überführen, indifferent und scheiden sich aus ihrer ammoniakalischen Lösung wieder als die grüne Verbindung aus. Sie bestehen aus der grünen, sind aber wasserfrei.

$$2CuCy + CuCy + 2NH_3.$$

Durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt gaben sie 66,90 p. C. Kupfercyanür und in 100 Th. bestehen sie aus:

| | | | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Cu | 58,29 | 58,14 | 58,59 |
| $NH_3$ | 12,35 | 12,98 | 12,57 |
| Cy | 28,79 | 28,67 | 28,84 |

Man kennt nun folgende Verbindungen des Kupfercyanürcyanids mit Ammoniak:

$$\dot{C}uCy + CuCy + NH_3 + \dot{H}$$
$$\dot{C}uCy + CuCy + 2NH_3$$
$$\dot{C}uCy + CuCy + 3NH_3$$

Dufau. (S. dies. Journ. LIX, 498.)

$$2\dot{C}uCy + CuCy + NH_3 + \dot{H}$$

Monthiers. (S. dies, Journ. XLI, 121, aber abweichend

$$2\dot{C}uCy, CuCy, \dot{N}H_4, \dot{H}.)$$
$$2\dot{C}uCy + CuCy + 2NH_3 + 2\dot{H}$$
$$2\dot{C}uCy + CuCy + 2NH_3$$

Hilkenkamp.

---

5) *Ueber die Alloxansäure.*

Die Mutterlauge von der Darstellung des Alloxans durch Salpetersäure, welche Schlieper (Ann. d. Chem. u. Pharm. LV, 259) zur Bereitung des Alloxantins zu verwenden empfiehlt, kann nach G. Städeler (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVII, 120) auch zur Gewinnung der Alloxansäure benutzt werden. Wenn man nämlich die saure Flüssigkeit mit einem bedeutenden Ueberschuss von Kreide behandelt, so scheidet sich zweifach-alloxansaure Kalkerde theils in glasglänzenden sechsseitigen Prismen, theils in krystallinischen Krusten ab, welche durch Schlämmen von der überschüssigen Kreide zu trennen sind. Man löst die zurückbleibenden schweren Krystalle in warmem Wasser auf und erhält beim Erkalten das Kalksalz in weissen Krusten. An der Luft werden die Krystalle bald milchweiss und verlieren einen Theil ihres Krystallwassers, nämlich 4,25 p. C., bei 100° beträgt der Wasserverlust 19,7 p. C. Die Analyse ergab ferner für die Zusammensetzung des lufttrocknen Salzes in 100 Th.:

| | | Berechnet. Atome. | |
|---|---|---|---|
| C | 21,12 | 8 | 21,43 |
| H | 3,63 | 8 | 3,57 |
| N | 12,72 | 2 | 12,50 |
| Ċa | 12,59 | 1 | 12,50 |

Daraus ergiebt sich die schon von Schlieper aufgestellte Formel $(\dot{C}a\dot{H})C_8H_2N_2O_8 + 5\dot{H}$. Da aber das lufttrockne Salz schon 1 Atom Wasser verloren hat, so enthalten die frisch bereiteten Krystalle 6 At. Krystallwasser.

Aus der mit Ammoniak übersättigten concentrirten Lösung des Kalksalzes erhält man durch Fällen mit kohlensaurem Ammoniak in gelinder Wärme das Ammoniaksalz und aus diesem nach Entfernung des überschüssigen Ammoniaks über Schwefelsäure das Bleisalz durch Fällung mit Bleizuckerlösung. Das Bleisalz wird noch feucht in Weingeist suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die weingeistige Lösung der Alloxansäure in gelinder Wärme verdunstet. Die farblose zähe Säure erstarrt allmählich krystallinisch, niemals sogleich, mag man selbst die gewöhnliche Temperatur beim Verdunsten nicht überschritten haben.

---

### 6) *Bedeutende Menge arseniger Säure in käuflicher Schwefelsäure.*

In einigen Gefässen käuflichen Vitriolöls, welche 5 bis 6 Jahre aufbewahrt gewesen, fand J. Cameron (*Chem. Gaz.* No. 320, p. 75) arsenige Säure in erkennbaren Oktaëdern auf den Wänden der Gefässe abgesetzt. Die Quantität derselben betrug in jedem Gefäss, welches ungefähr 8 Pfd. Vitriolöl enthielt, mehr als 1 Unze.

---

### 7) *Manganspath von Oberneisen.*

Der von Breithaupt Himbeerspath genannte Manganspath von Oberneisen bei Dietz in Nassau bildet spitze Rhomboëder mit der Endfläche und besteht nach A. Birnbacher (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVIII, pag. 144) in 100 Theilen aus:

| | |
|---|---|
| $\dot{M}n\ddot{C}$ | 91,31 |
| $\dot{C}a\ddot{C}$ | 5,71 |
| $\dot{F}e\ddot{C}$ | 3,06 |
| | 100,08 |

# XIII.

# Untersuchungen über Niobium.

Von

R. Hermann.

## I. Ueber das Vorkommen von Tantalsäure in dem Columbit von Bodenmais.

Ich habe bereits wiederholt die Vermuthung ausgesprochen, dass der Columbit von Bodenmais Tantalsäure enthalten dürfte; doch gelang es mir bisher auf keine Weise, dieselbe direct nachzuweisen. Ich wurde sogar an dieser Ansicht wieder irre, weil die mit der Säure des Columbit von Bodenmais dargestellten Chloride in starker Salzsäure vollständig löslich waren, während bei der Behandlung des Tantalchlorids mit Salzsäure, Tantalsäure abgeschieden wird. Dieses verschiedene Verhalten muss seinen Grund darin haben, dass die Chloride der tantalähnlichen Metalle unter einander chemische Verbindungen eingehen, die sich gegen Salzsäure anders verhalten, als es blosse Gemenge thun würden.

Gegenwärtig ist es mir in der That gelungen, ein Verfahren aufzufinden, mit dessen Hülfe man eine grosse Menge Tantalsäure aus dem Columbit von Bodenmais abscheiden kann. Ich bemerkte nämlich, dass wenn man die bei 15° C. getrockneten A-Sulphate der tantalähnlichen Säuren des Columbits von Middletown, des Aeschynits und des Samarscits mit Aetznatronlauge digerirte, dieselben zersetzt werden. Es bilden sich Natronsalze der tantalähnlichen Säuren dieser Mineralien, von denen nur eine sehr geringe Menge von der Natronlauge gelöst wird und deren beiweitem grösster Theil sich krystallinisch aus der Lauge abscheidet. Giesst man jetzt die Lauge von den Krystallen ab und behandelt man letztere mit einer hinreichenden Menge kochenden Wassers, so lösen sie sich vollständig auf.

Als man das A-Sulphat der Tantalsäure, aus Tantalit

von Kimito, auf dieselbe Weise behandelte, so bildete sich kein Natronsalz; auch blieb die Tantalsäure nach Zusatz von kochendem Wasser fast vollständig ungelöst.

Bei der Digestion der A-Sulphate der metallischen Säuren des Columbits von Bodenmais bildeten sich zwar Natronsalze; aber nach Zusatz von kochendem Wasser lösten sich dieselben nicht vollständig auf. Es blieben bei dieser ersten Behandlung 26 p. C., vom Gewichte der zum Versuch angewandten Säure, Tantalsäure, ungelöst. Die gelösten Natronsalze wurden durch Salzsäure und Ammoniak gefällt und die dadurch abgeschiedenen Säuren wieder durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali und Auswaschen in A-Sulphate umgewandelt. Nach einer zweiten Digestion dieser A-Sulphate mit Natronlauge und Lösen der dadurch gebildeten Natronsalze in kochendem Wasser, blieben jetzt nur 5,17 p. C. Tantalsäure ungelöst. Bei einer dritten ganz gleichen Behandlung erhielt man Natronsalze, die sich vollständig in Wasser lösten.

Man erhielt also aus 100 Theilen der metallischen Säuren des Columbits von Bodenmais 31,17 Theile Tantalsäure.

Dass die auf erwähnte Weise abgeschiedene Substanz auch wirklich Tantalsäure war, ergab sich aus folgenden Versuchen:

Nach dem Umschmelzen mit saurem schwefelsauren Kali, dem man etwas Fluornatrium zugesetzt hatte, um eine mögliche Beimengung von Kieselsäure zu entfernen, Auswaschen und Glühen, bildete die Säure weisse Stücke, die während des Glühens nicht gelb wurden.

Die Säure hatte jetzt ein spec. Gewicht von 7,14.

Vor dem Löthrohre gab sie mit Phosphorsalz ein farbloses Glas, das auch in der innern Flamme geschmolzen, farblos blieb.

Nach Zusatz einer grösseren Menge von Säure wurde die Perle trübe, von einer weissen Ausscheidung. Mit Kohle gemischt und in Chlorgas erhitzt, bildete sich ein gelbes, mehliges Chlorid, das in einem kleinen Glaskolben sublimirt, keine Spur von weissem Chloride, sondern blos gelbe Tropfen und gelbe prismatische Krystalle gab, unter

Hinterlassung von grauem Acichloride. Beim Kochen des gelben Chlorids mit Salzsäure, schied sich viel Tantalsäure ab. Von der Salzsäure wurde nur eine geringe Menge Tantalsäure gelöst.

Diese saure Lösung der Tantalsäure wurde durch Zink nicht gefärbt. Mit Natronhydrat geschmolzen, in kochendem Wasser gelöst und krystallisirt, gab die Säure ein Salz in blättrigen Aggregaten, dessen Lösung mit Galläpfeltinktur und Kaliumeisencyanür die bekannten Reactionen der Tantalsäure gab.

Nach diesen Versuchen kann es keinem Zweifel unterliegen, dass diese aus dem Columbit von Bodenmais abgeschiedene Substanz ächte Tantalsäure war; dass demnach den metallischen Säuren dieses Minerals 31,17 p. C. Tantalsäure beigemengt sei. Die grosse Verschiedenheit des spec. Gewichts der Säuren des Columbits von Bodenmais, nämlich 5,71, der des Columbits von Middletown von 5,10 und der des Samarscits von 4,91, beruht demnach keineswegs auf einem grösseren Gehalte des Columbits von Bodenmais an Pelopsäure, denn gerade im Gegentheil enthält letzteres Mineral weniger von der höchsten Oxydationsstufe des Niobiums, als die andern beiden Mineralien, sondern ganz einfach auf einer grossen Beimengung von Tantalsäure, während der Columbit von Middletown und der Samarscit keine Spur von Tantalsäure enthalten.

Ebenso ist die viel lichtere Färbung der Niederschläge die man mit Lösungen der metallischen Säuren des Columbits von Bodenmais, in Vergleich mit denen von Lösungen der Säuren des Columbits von Middletown, des Samarscits und des Aeschynits, durch Kaliumeisencyanür und Galläpfeltinctur erhält, eine Folge der Beimengung von Tantalsäure zu den Säuren des Columbits von Bodenmais.

### 2. Ueber die gegenseitigen Beziehungen zwischen Niobsäure, Pelopsäure, ilmeniger Säure und Ilmensäure.

Die Auffindung von Tantalsäure im Columbit von Bodenmais bringt jetzt auch Licht in die gegenseitigen Beziehungen der verschiedenen tantalähnlichen Säuren.

H. Rose, der das grosse Verdienst hatte, zuerst auf die verschiedene Natur der bisher für Tantalsäure gehaltenen Substanzen aufmerksam gemacht zu haben, fand, dass die metallischen Säuren des Columbits von Bodenmais bei der Behandlung mit Chlor zwei Chloride von verschiedener Beschaffenheit gäben; nämlich ein weniger flüchtiges weisses Chlorid und ein leichter flüchtiges gelbes Chlorid.

Ursprünglich glaubte Rose, dass diese zwei verschiedenen Chloride zwei verschiedene Metalle enthielten, und nannte das Metall des weissen Chlorids Niobium und das des gelben Chlorids Pelopium. Später fand Rose, dass auch ganz reine Niobsäure bei geeigneter Behandlung in gelbes Chlorid umgewandelt werden könne, woraus er folgerte, dass sowohl das weisse als das gelbe Chlorid ein und dasselbe Metall, nämlich Niobium, aber verschiedene Mengen von Chlor enthielten.

Die aus dem weissen Chloride durch Wasser abgeschiedene Säure ist Rose's Niobsäure und die aus dem gelben Chloride abgeschiedene Säure die Pelopsäure.

Von der Niobsäure hat Rose angegeben, dass sie ein spec. Gewicht von 4,66 — 5,26 habe; dass sie das Phosphorsalz blau färbe und dass ihr Atom-Gewicht noch etwas höher als das der Tantalsäure sei.

Die Pelopsäure dagegen habe ein spec. Gewicht von 5,49 — 6,72 und färbe das Phosphorsalz braun.

Nach Rose würde also das Niobium zwei Säuren geben, eine mit weniger Sauerstoff, mit einem spec. Gewicht von 4,66 — 5,26 und eine mit mehr Sauerstoff und einem spec. Gewicht von 5,49 — 6,72.

Ilmenium giebt nach meinen Versuchen ebenfalls zwei Chloride, ein gelbes und ein weisses und zwei Säuren, von denen die mit weniger Sauerstoff, die ilmenige Säure, ein spec. Gewicht von 4,80 — 5,00, und die mit mehr Sauerstoff, die Ilmensäure, ein spec. Gewicht von 3,95 — 4,20 hatte.

Dieser bedeutende Unterschied im spec. Gewichte der höchsten Oxydationsstufen des Niobiums und Ilmeniums von 5,49 — 6,72 und von 3,95 — 4,2 erlaubte demnach nicht, weder die Ilmensäure und die Pelopsäure, noch auch ihre

metallischen Radicale, das Ilmenium und Niobium für identisch zu halten.

Diese grosse Verschiedenheit im spec. Gewicht der Pelopsäure und Ilmensäure erklärt sich aber jetzt ganz einfach durch den grossen Gehalt des Columbits von Bodenmais an Tantalsäure. Wenn man nämlich, wie dies Rose gethan hat, die Säuren dieses Minerals in Chloride umwandelt, so werden sich ausser Acichloriden folgende Verbindungen bilden:

1. Weisses niobiges Chlorid $= Nb_2Cl_3$;
2. Gelbes niobiges Niob-Chlorid $= Nb_2Cl_3 + NbCl_2$;
3. Gelbes tantaliges Chlorid $= Ta_2Cl_3$.

Wenn man jetzt dieses Gemenge schwach erhitzt, so verflüchtigen sich zuerst gelbes tantaliges Chlorid und gelbes niobiges Niob-Chlorid. Erst bei stärkerer Erhitzung folgt weisses niobiges Chlorid und zurück bleiben die Acichloride.

Das von Rose ursprünglich beschriebene Pelopchlorid war demnach ein Gemenge von Tantalchlorid und gelbem niobigen Niobchlorid, und die aus diesem Gemenge abgeschiedene Pelopsäure, mit einem spec. Gewicht von 5,49—6,72, war ein Gemenge von Tantalsäure und niobsaurer niobiger Säure. Das hohe spec. Gewicht dieses Gemenges ist demnach eine Folge der starken Beimengung von Tantalsäure.

Dagegen muss die später von Rose aus reinem gelben Niobchlorid abgeschiedene Säure ganz andere Eigenschaften gehabt haben, als die früher von ihm beschriebene Pelopsäure. Dieselbe kann nichts anderes gewesen sein, als meine Ilmensäure.

Was nun Rose's Niobsäure anbelangt, so kann dieselbe als reine niobige Säure betrachtet werden. Denn wenn man, wie dies Rose gethan hat, die Mühe nicht scheut, die aus Columbit von Bodenmais abgeschiedenen metallischen Säuren mehr als zwanzig Mal in Chloride umzuwandeln und jedesmal aus diesen Gemengen von gelben und weissen Chloriden die flüchtigeren gelben Chloride durch schwaches Erhitzen abzutreiben; so ist es klar, dass das zuletzt erhaltene weisse Chlorid reines

weisses niobiges Chlorid sein musste und die aus diesem erzeugte niobige Säure keine Spur von Tantalsäure mehr enthalten konnte. In der That stimmen auch alle Charaktere, die Rose von der Niobsäure angiebt, ganz mit den Eigenschaften von reiner niobiger Säure überein, die ich auf weniger umständlichem Wege aus Material erhielt, welches keine Spur von Tantalsäure enthielt.

Was die ilmenige Säure betrifft, so habe ich bereits wiederholt darauf aufmerksam gemacht, dass dieselbe ganz andere Eigenschaften besitzt, als die niobige Säure. Dieselbe färbt nämlich das Phosphorsalz braun und giebt mit Natron ein Salz, welches 22,34 p. C. Natron enthält; während die niobige Säure das Phosphorsalz blau färbt und mit Natron ein Salz bildet, welches nur 19,53 p. C. Natron enthält. Die ilmenige Säure hat demnach eine viel grössere Sättigungs-Capacität, wie die niobige Säure. Ich konnte sogar, soweit meine bisherigen Erfahrungen reichten, die ilmenige Säure nicht als eine höhere Oxydationsstufe des Niobiums betrachten, weil die niobige Säure durch Oxydationsmittel weder in ilmenige Säure, noch in Ilmensäure umgewandelt werden konnte. Niobige Säure oxydirte sich nämlich nicht, weder durch Kochen mit Salpetersäure noch durch Einleiten von Chlor in eine Auflösung von niobigsaurem Natron. Dieses ganz abnorme Verhalten der niobigen Säure, welches auch H. Rose bestimmte, Niobium und Pelopium für zwei verschiedene Metalle zu halten, erlaubte daher auch mir nicht, an eine Identität von Niobium und Ilmenium zu denken, um so weniger, als auch die Ilmensäure ganz andere Eigenschaften hatte, als die von Rose beschriebene angebliche höchste Oxydationsstufe des Niobiums, die Pelopsäure.

Gegenwärtig ist es mir aber gelungen, sowohl Ilmensäure, als ilmenige Säure auf dem Wege der Reduction in niobige Säure umzuwandeln und dadurch die Beziehungen zwischen diesen Substanzen aufzuklären.

Wenn man nämlich ilmenige Säure oder Ilmensäure in starker Salzsäure löst, und diese Auflösung unter Abschluss von Luft mit Zink in Berührung bringt, so werden sie zu braunem Nioboxyd reducirt, welches sich dann leicht

durch den Sauerstoff der Luft zu niobiger Säure oxydirt. Die auf diese Weise aus den Säuren des Columbits von Middletown, des Aeschynits und des Samarscits dargestellte niobige Säure stimmte jetzt in jeder Beziehung mit Rose's Niobsäure überein. Nach diesen und anderen, später mitzutheilenden Beobachtungen, haben sich folgende Beziehungen der tantalähnlichen Säuren zu einander herausgestellt:

Tantalsäure ist $= \dddot{T}a$;

Pelopsäure ist ein Gemenge von Tantalsäure und niobsaurer niobiger Säure $= \dddot{N}b\ddot{N}b + x\dddot{T}a$;

Ilmensäure ist niobsaure niobige Säure $= \dddot{N}b\ddot{N}b$;

Ilmenige Säure ist halb niobsaure niobige Säure $= \dddot{N}b_2\ddot{N}b$;

Niobsäure ist niobige Säure $= \dddot{N}b$.

### 3. Verhalten der Säuren des Niobiums gegen Salzsäure, so wie über Trennung der niobigen Säure von niobsaurer niobiger Säure.

Das Verhalten der Säuren des Niobiums gegen Salzsäure hat mich lange beschäftigt, ehe ich den Schlüssel zu vielen widersprechenden Erscheinungen fand. So löste sich manchmal dieselbe Säure vollständig in Salzsäure, während sie andere Male, bei ganz gleicher Behandlung, ungelöst blieb. Erst später bemerkte ich, dass die mir zu diesen Versuchen gelieferte Salzsäure eine sehr verschiedene Stärke hatte und dass sich niobige Säure ganz verschieden gegen schwache und starke Salzsäure verhalte. Niobige Säure ist nämlich bei Anwendung des sogleich anzuführenden Verfahrens, vollständig löslich in Salzsäure mit einem spec. Gewicht von 1,160; dagegen fast unlöslich in Salzsäure mit einem spec. Gewicht von 1,094. Dagegen wird niobsaure niobige Säure, bei Behandlung mit einer hinreichenden Menge von Salzsäure mit einem spec. Gewicht von 1,094 gelöst. Man kann daher Gemenge von niobiger Säure mit niobsaurer niobiger Säure durch Behandeln mit Salzsäure mit einem spec. Gewicht von 1,094 scheiden.

Ein ganz sicheres Verfahren, um die Säuren des Niobiums in Salzsäure zu lösen, ist folgendes: **20** Gran dieser Säuren werden mit überschüssigem Natronhydrat in glühenden Fluss gebracht und das Salz in **30** Unzen kochendes Wasser eingetragen. Dabei entsteht eine ganz klare Lösung der Natronsalze. Diese Lösung versetze man mit einem Ueberschuss von Salpetersäure und übersättige hierauf die Flüssigkeit, um sie leichter filtriren zu können, mit Ammoniak. Den Niederschlag bringe man auf ein Filter und lasse ihn abtropfen, wasche ihn aber nicht aus. Den noch feuchten, aber gut abgetropften Niederschlag, rühre man mit 5 Unzen Salzsäure mit einem spec. Gew. von mindestens **1,160** gut zusammen, wobei man darauf zu sehen hat, dass keine Klumpen bleiben, erhitze das saure Gemenge in einem geräumigen Glaskolben und setze der kochenden Flüssigkeit **24** Unzen kochendes Wasser zu. Man wird jetzt eine ganz klare Auflösung der Säuren des Niobiums in Salzsäure erhalten.

Um niobsaure niobige Säure von niobiger Säure zu scheiden, verfahre man ganz auf dieselbe Weise, nur wende man statt Salzsäure mit einem spec. Gewicht von **1,160** eine Säure mit einem spec. Gewicht von **1,094** an. Dabei wird niobsaure niobige Säure ($\dot{N}b\dot{N}b$) gelöst und ungelöst bleibt niobige Säure, die aber hartnäckig etwas niobsaure niobige Säure zurückhält. Um diese letztere Beimengung zu bestimmen, muss man mit dieser unreinen niobigen Säure krystallisirte Natronsalze darstellen, aus deren Natrongehalt man die beigemengte niobsaure niobige Säure berechnen kann. Reines niobigsaures Natron enthält nämlich **19,53** p. C. Natron, während niobsaures niobigsaures Natron **24,06** p. C. Natron enthält. Die durch Salzsäure geschiedene niobige Säure giebt aber Natronsalze, deren Natrongehalt zwischen **20** und **22** p. C. schwankt.

### 4. Atomgewicht des Niobiums.

Das Atomgewicht des Niobiums ergab sich aus der Zusammensetzung verschiedener Verbindungen, wie folgt:

### 1. Aus niobigsaurem Natron.

Die niobige Säure wurde durch Auflösen der Gemenge von niobiger Säure mit Niobsäure, wie sie in den verschiedenen Mineralien stets enthalten sind, in Salzsäure, Reduction zu braunem Oxyd und Oxydation des letzteren durch den Sauerstoff der Luft, dargestellt.

Die Natronsalze der niobigen Säure enthielten:

a) mit niobiger Säure aus Columbit von Bodenmais: **19,37** p. C. Natron;

b) „ „ „ „ „ „ Middletown: **18,94** p. C. Natron;

c) „ „ „ „ Samarscit von Miasc: **19,78** p. C. Natron.

Das niobigsaure Natron enthält also als Mittel dieser Versuche:

| | |
|---|---|
| Niobige Säure | 80,64 |
| Natron | 19,36 |
| | 100,00 |

Da nun das niobigsaure Natron nach der Formel $\dot{Na}\ddot{\bar{N}}b$ zusammengesetzt ist, so beträgt das Atomgewicht der niobigen Säure **1628,2** und das Atomgewicht des Niobiums **664,1**.

### 2. Aus halb niobsaurem niobigsauren Natron.

Der Samarscit enthält halb niobsaure niobige Säure ($\ddot{\bar{N}}b_2\ddot{N}b$). Die mit dieser Säure dargestellten Natronsalze enthielten folgende Mengen Natron:

a) **22,23** p. C.
b) **22,42** „
c) **22,46** „
d) **22,53** „

Als Mittel dieser Versuche bestand also das halbniobsaure niobigsaure Natron ($2\dot{Na}\ddot{\bar{N}}b + \dot{Na}\ddot{N}b$) aus:

| | |
|---|---|
| halbniobsaure niobige Säure | 77,59 |
| Natron | 22,41 |
| | 100,00 |

Das Atomgewicht von $\ddot{\bar{N}}b_2\ddot{N}b$ beträgt demnach **4060,23** und das Atomgewicht des Niobiums **652,04**.

### 3. Aus niobsaurem niobigsauren Natron.

Im Aeschynit ist niobsaure niobige Säure ($\dot{\ddot{N}}b\ddot{N}b$) enthalten. Diese Säure verbindet sich mit Natron in 2 Proportionen und erzeugt:

a) ein Salz, welches in kleinen Prismen krystallisirt und welches im wasserfreien Zustande nach der Formel $3\dot{N}a\dot{\ddot{N}}b + \dot{N}a_2\ddot{N}b_3$ zusammengesetzt ist; und

b) ein Salz, welches in blättrigen Aggregaten krystallisirt und welches im wasserfreien Zustande nach der Formel $\dot{N}a\dot{\ddot{N}}b + \dot{N}a\ddot{N}b$ zusammengesetzt ist.

Das Salz *a* gab bei zwei Versuchen 21,04 und 20,84 p.C. im Mittel also 20,94 p. C. Natron.

Das Salz *b* gab 24,07 und 24,12 p. C., im Mittel also 24,09 p. C. Natron.

Das Atomgewicht des Niobiums beträgt demnach nach *a*: 653,2 und nach *b*: 654,4.

### 4. Aus weissem niobigen Chloride.

Das weisse niobige Chlorid ist nach der Formel $Nb_2\dot{C}l_3$ zusammengesetzt. Es enthielt folgende Mengen Chlor:

*a*) aus Säure aus Samarscit 50,24 p. C. Chlor;
*b*) „ „ „ Aeschynit 50,26 „ „
*c*) „ „ „ Pyrochlor 50,13 „ „

Das weisse niobige Chlorid enthielt also im Mittel dieser Versuche 50,21 p. C. Chlor. Das Atomgewicht des Niobiums beträgt demnach 659,35.

### 5. Aus halbniobigem Niobchloride.

Wenn man ein Gemenge von gelbem und weissem Niobchloride durch ein glühendes Glasrohr treibt, so verbinden sich beide Chloride und es entstehen weisse, seidenglänzende Krystalle von halbniobigem Niobchloride ($2Nb_2\dot{C}l_3 + Nb\dot{C}l_2$).

Diese Verbindung bestand aus:

| | |
|---|---|
| Niobium | 47,98 |
| Chlor | 52,02 |
| | 100,00 |

Das Atomgewicht des Niobiums beträgt demnach aus dieser Verbindung berechnet: 654,1.

### 6. Aus gelbem niobigen Niobchloride.

Das gelbe Niobchlorid besteht aus $Nb_2Cl_3 + NbCl_2$. Es enthält folgende Mengen Chlor:

a) aus Säure aus Aeschynit 53,0 p. C. Chlor;
b) „ „ „ Columbit v. Bodenmais 53,51 „ „

Das gelbe Niobchlorid enthielt demnach im Mittel 53,25 p. C. Chlor und danach würde das Atomgewicht des Niobiums 648,6 betragen.

Man erhielt also als Atomgewicht des Niobiums folgende Zahlen:

648,60;
652,04;
653,20;
654,10;
654,40;
659,35;
664,10;

Als Mittel also die Zahl 655,1.

### 5. Ueber Niobium und einige seiner Verbindungen.

*I. Niobium.*

Darstellung. Durch Erhitzen von reinem niobigen Chloride in einem Strome von trocknen Ammoniak. Schwarzes Pulver vom Aussehen des Siliciums. Entzündet sich beim Erhitzen und verglimmt wie Zunder zu weisser niobiger Säure.

Eine theilweise Reduction der niobigen Säure zu Niobium findet auch statt, wenn man niobige Säure in der Form, wie sie durch Glühen des A-Sulphats erhalten wird, mit Salmiakpulver gut zusammenmischt und dieses Gemenge in einem gut verschlossenen Platintiegel über der Lampe erhitzt, oder wenn man dasselbe in einem Glasrohre in einem Strome von Wasserstoffgas glüht. Hierbei wird der Theil der niobigen Säure, welche mit dem Platin des Tiegels oder mit dem Glase der Glasröhre in nächster Berührung stand, vollständig zu Niobium reducirt. Dagegen bleibt im Innern der Masse noch viel unzersetzte niobige Säure zurück.

## *II. Niobium und Sauerstoff.*

Das Niobium geht mit Sauerstoff sehr zahlreiche Verbindungen ein, von denen jede durch sehr auffallende Eigenschaften charakterisirt wird. Bis jetzt lassen sich bereits sieben verschiedene Sauerstoffverbindungen des Niobiums nachweisen. Dieselben sind folgende:

### 1. Braunes Nioboxyd.

Darstellung. Durch Einwirkung von Zink auf Lösungen der Säuren des Niobiums in Salzsäure unter Abschluss von Luft. Hierbei färbt sich die Flüssigkeit braun und zuletzt scheiden sich, nach der Sättigung der freien Säure durch das Zink, Flocken von braunem Nioboxyd ab. Durch Auswaschen mit ausgekochtem Wasser unter Abschluss der Luft, Digestion mit Ammoniak und Eintrocknen im luftleeren Raume, kann man das braune Oxyd im festen Zustande darstellen. Doch liessen sich diese Operationen nicht ausführen, ohne dass trotz aller Vorsicht eine theilweise Oxydation des braunen Nioboxyd's zu niobiger Säure stattfand, weshalb das so erhaltene braune Nioboxyd nicht geeignet zur Analyse war. Die Zusammensetzung des braunen Nioboxyd's bleibt demnach noch auszumitteln.

### 2. Violettes Nioboxyd.

Darstellung. Man bohre in ein Stück Kohle ein Loch von der Weite eines dünnen Federkiels und presse in dasselbe niobige Säure von der Beschaffenheit, wie sie nach dem Glühen des A-Sulphat's erhalten wird. Die so vorgerichtete Kohle lege man in einen hessischen Schmelztiegel, füttere die leeren Räume mit Kohlenpulver aus, versehe den Tiegel mit einem Deckel, den man mit feuerfestem Thone verkittet und setze ihn in einem mit einem Gebläse versehenen Schmelzofen einer Hitze aus, bei der Eisen schmilzt.

Dabei wird die niobige Säure zu violettem Nioboxyd reducirt. Dasselbe bildet ein schwärzlich violettes Pulver Beim Erhitzen entzündet sich dieses Oxyd nicht, sondern oxydirt sich nur langsam und erst bei höheren Hitzgraden zu weisser niobiger Säure. Dabei nahmen 205 Theile

Oxyd 20 Theile Sauerstoff auf und gaben 225 Theile niobige Säure. Da diese 172,4 Theile Niobium enthalten, so bestehen 100 Theile violettes Oxyd aus:

| | |
|---|---|
| Niobium | 84,09 |
| Sauerstoff | 15,90 |
| | 100,00 |

Ein solches Oxyd wäre demnach nach der Formel $\dot{N}b_2\ddot{\dot{N}}b$ zusammengesetzt, denn diese Formel giebt:

| | | Berechnet. |
|---|---|---|
| 4Nb | = 2620,4 | 83,98 |
| 5O | = 500,0 | 16,02 |
| $Nb_2\ddot{\dot{N}}b$ | = 3120,4 | 100,00 |

Das graue Oxyd, welches man erhält, wenn man niobige Säure in einem Strome von Wasserstoffgas glüht, enthält wahrscheinlich dasselbe Oxyd. Doch ist demselben stets eine grosse Menge noch unzersetzter niobiger Säure beigemengt, weil bei dieser Operation die Hitze nicht hoch genug gesteigert werden kann, um eine vollständige Reduction der niobigen Säure zu violettem Oxyde zu bewirken.

### 3. Blaues Nioboxyd.

Wenn man Säuren des Niobiums in Salzsäure löst und diese Lösungen unter Abschluss von Luft mit Zink in Berührung bringt, so färbt sich die Flüssigkeit häufig, aber nicht immer, zuerst blau und erst nach längerer Einwirkung des Zinks braun. Ebenso färbt sich A-Sulphat von niobiger Säure, wenn man dasselbe mit Salzsäure und Zink in Berührung bringt, schön blau.

Desgleichen erhält man bei Löthrohr-Proben, beim Schmelzen von überschüssiger niobiger Säure mit Phosphorsalz in der innern Flamme, ein schön blaues Glas.

Alle diese Erscheinungen deuten auf die Existenz eines blauen Nioboxyd's. Dieses blaue Nioboxyd oxydirt sich aber an der Luft so rasch zu niobiger Säure, dass es bis jetzt nicht möglich war, dasselbe im reinen Zustande darzustellen.

## 4. Niobige Säure.

Darstellung. 1. Durch Zersetzen von weissem, niobigen Chloride durch Wasser. 2. Durch Oxydation von braunem Nioboxyde durch den Sauerstoff der Luft. Letztere Methode ist die vortheilhafteste.

Zur Darstellung ganz reiner niobiger Säure verfahre man, wie folgt. Man schmelze die, die Säuren des Niobiums enthaltenden Mineralien mit ihrem sechsfachen Gewichte sauren schwefelsauren Kali's, digerire die A-Sulphate zuerst mit Schwefelammonium, dann mit Salzsäure und zuletzt mit Natronlauge. Dabei bilden sich Natronsalze der Säuren des Niobiums, die sich vollständig in kochendem Wasser lösen; während die Tantalsäure, die ihnen beigemengt gewesen sein könnte, grösstentheils ungelöst bleibt. Die alkalische Lösung wird jetzt durch Zusatz von Salpetersäure und Ammoniak gefällt und der Niederschlag von salpetersauren Säuren des Niobiums auf die bereits angegebene Weise noch feucht in starker Salzsäure gelöst. Diese saure Lösung bringe man, unter Abschluss der Luft, mit einem Ueberschusse von Zink in Berührung. Dabei werden die Säuren des Niobiums zu braunem Nioboxyde reducirt, das sich in Flocken abscheidet. Diesen Niederschlag wasche man gut aus, trockne ihn und schmelze ihn mit einem Ueberschuss von Natronhydrat. Dabei wird das braune Nioboxyd vollständig durch den Sauerstoff der Luft zu niobiger Säure oxydirt, die sich mit dem Natron verbindet, und in dieser Verbindung von einer hinreichenden Menge kochenden Wassers gelöst wird. Dabei ist aber zu bemerken, dass das Zink stets bleihaltig ist und dass demnach auch dem braunen Nioboxyde stets etwas Blei beigemengt wird, welches auch die Lösung des niobigsauren Natrons bleihaltig macht. Man versetze demnach diese Lösung mit etwas Schwefelammonium, filtrire das ausgeschiedene Schwefelblei ab und bringe das niobigsaure Natron zum Krystallisiren. Man erhält dasselbe bei der ersten Krystallisation aus concentrirten Lösungen gewöhnlich in der Form von kleinen seidenglänzenden Prismen. Durch Umkrystallisiren dieses Salzes, Fällen der

niobigen Säure durch Schwefelsäure und Ammoniak und starkes Glühen der schwefelsauren niobigen Säure, erhält man ganz reine niobige Säure.

Die niobige Säure besitzt, ebenso wie die andern Säuren des Niobiums, zwei verschiedene Aggregatzustände. Nach dem Glühen des A-Sulphats erscheint sie in weissen kreideähnlichen Stücken, die leicht zu einem weissen Pulver zerfallen. Spec. Gewicht 5,0—5,09.

Aus Hydrat dargestellt, bildet die niobige Säure nach dem Trocknen Stücke mit glasartigem Bruche, die bei starkem Glühen eine krystallinische Beschaffenheit annehmen und dann weisse seidenglänzende Blättchen bilden. Spec. Gewicht 4,95.

Die niobige Säure färbt das Phosphorsalz in der innern Flamme schmutzig violett und nach Zusatz eines Ueberschusses von niobiger Säure schön und rein blau. Diese verschiedene Färbung beruht offenbar auf der Bildung der beiden Oxyde des Niobiums, des violetten und des blauen und ist sehr charakteristisch für die niobige Säure, denn die andern Säuren des Niobiums geben niemals blaue Gläser, sondern stets braune.

Die niobige Säure hat eine viel geringere Sättigungscapacität als die andern Säuren des Niobiums, woran sie sich ebenfalls erkennen lässt, besonders wenn man mit ihr das leicht krystallisirende Natronsalz darstellt, welches im wasserfreien Zustande blos 19,36 p. C. Natron enthält. Die niobige Säure hat dieselbe stöchiometische Constitution, wie das weisse niobige Chlorid. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel: $\dddot{N}b$. Sie besteht demnach aus:

| | | Berechnet. |
|---|---|---|
| 2Nb | = 1310,2 | 81,37 |
| 3O | = 300,0 | 18,63 |
| $\dddot{N}b$ | = 1610,2 | 100,00 |

### 5. Halbniobsaure niobige Säure.

Darstellung. 1. Durch Zerlegung von halbniobigem Niobchloride durch Wasser. 2. Durch Schmelzen von Samarscit mit saurem schwefelsaurem Kali, Auswaschen, Reinigen und Glühen des dabei ungelöst bleibenden A-Sulphats.

Die halbniobsaure niobige Säure hat grosse Aehnlichkeit mit niobiger Säure; unterscheidet sich aber von letzterer dadurch, dass sie das Phosphorsalz nicht blau, sondern braun färbt und dass sie mit Natron ein Salz bildet, welches im wasserfreien Zustande nicht 19,36 p. C., sondern 22,34 p. C. Natron enthält. Das spec. Gewicht der halbniobsauren niobigen Säure beträgt 4,91. Durch Kochen ihres Hydrats mit Salzsäure von 1,094 spec. Gewicht wird sie zerlegt in niobsaure niobige Säure, die von der Salzsäure gelöst wird und in ungelöst bleibende niobige Säure, die aber stets etwas Niobsäure hartnäckig zurückhält.

Die Zusammensetzung der halbniobsauren niobigen Säure entspricht der Formel: $\ddot{N}b_2\ddot{N}b$, Sie besteht demnach aus:

| | Berechnet. |
|---|---|
| $5Nb = 3275,5$ | 80,37 |
| $8O = 800,0$ | 19,63 |
| $\ddot{N}b_2\ddot{N}b = 4075,5$ | 100,00 |

### 6. Niobsaure niobige Säure.

Darstellung. 1. Durch Zerlegung des gelben niobigen Niobchlorids durch Wasser. 2. Durch Kochen von Gemengen von Niobsäure und niobiger Säure mit Salzsäure von 1,094 spec. Gewicht, wobei sich niobsaure niobige Säure in der Salzsäure löst. 3. Durch Schmelzen von Aeschynit mit saurem schwefelsaurem Kali und Auswaschen, wobei A-Sulphat der niobsauren niobigen Säuren ungelöst bleibt.

Die niobsaure niobige Säure unterscheidet sich von den anderen Verbindungen des Niobiums mit Sauerstoff durch ihre Löslichkeit in Salzsäure von 1,094 spec. Gewicht; durch die dunkelbraune Färbung, welche sie dem Phosphorsalz ertheilt, und die dunkler ist als die Färbung, die man mit halbniobsaurer niobiger Säure erhält; endlich durch ihr geringeres spec. Gewicht von 3,95 — 4,30. Ausserdem giebt sie mit Natron eigenthümlich zusammengesetzte Salze, die im wasserfreien Zustande entweder der Formel $3\dot{N}a\ddot{N}b + \dot{N}a_2\ddot{N}b_2$ oder der Formel $\dot{N}a\ddot{N}b + \dot{N}a\ddot{N}b$ entsprechen. Ersteres Salz enthält 20,94 p. C., letzteres 24,09 p. C. Natron.

Die niobsaure niobige Säure entspricht der Formel: $\ddot{N}b\ddot{N}b$; sie besteht demnach aus:

| | | |
|---|---|---|
| 3Nb | 1965,3 | 79,72 |
| 5O | 500,0 | 20,28 |
| $\ddot{N}b\ddot{N}b$ = | 2465,3 | 100,00 |

## 7. Niobsäure.

Die Niobsäure ($\ddot{N}b$) ist bis jetzt noch nicht in reinem Zustande bekannt, da es bisher nicht gelang eine höhere Oxydationsstufe des Niobiums als $\ddot{N}b\ddot{N}b$ darzustellen. Aber an der Existenz von $\ddot{N}b$ kann deshalb doch nicht gezweifelt werden. Die Gründe, die für diese Ansicht sprechen, sind folgende:

1) Im Pyrochlore, Ytteroilmenite und Aeschynite kommt Titansäure vor, welche die Säuren des Niobiums theilweis vertritt. Ihrer stöchiometrischen Constitution nach, kann aber Titansäure nur $\ddot{N}b$ vertreten.

2) Im Ytteroilmenite fand ich eine Säure, die mit Natron ein Salz gab, welches im wasserfreien Zustande 28,30 p. C. Natron enthielt. Diese Säure hatte ausserdem ein spec. Gew. von 4,1—4,3 und färbte das Phosphorsalz kaum merklich. Diese Säure war demnach ganz verschieden von den vorstehend beschriebenen Sauerstoff-Verbindungen des Niobiums und bestand offenbar grösstentheils aus $\ddot{N}b$; denn eine solche Säure würde mit Natron ein Salz mit 31,37 p. C. Natron geben.

Die Niobsäure würde bestehen aus:

| | | |
|---|---|---|
| Nb | 655,1 | 76,62 |
| 2O | 200,0 | 23,38 |
| $\ddot{N}b$ = | 855,1 | 100,00 |

### *III. Niobium und Chlor.*

Bis jetzt sind, ausser den Acichloriden, 3 verschiedene Verbindungen von Niobium und Chlor bekannt, nämlich weisses niobiges Chlorid ($Nb_2Cl_3$), halbniobiges Niobchlorid ($2Nb_2Cl_3 + NbCl_2$) und gelbes niobiges Niobchlorid ($Nb_2Cl_3 + NbCl_2$).

Die Darstellung des weissen und gelben Niobchlorids ist bereits hinreichend bekannt, weshalb ich mich hier blos auf die Beschreibung der Darstellung des halbniobigen Niobchlorids zu beschränken brauche.

Man bringe ein Gemenge aus 2 Theilen gelbem und 1 Theil weissem Niobchlorid in das eine Ende eines hinreichend langen und weiten Glasrohres, erhitze zuerst eine vor dem Gemenge befindliche Stelle des Glasrohres bis zum Glühen und treibe dann jenes Gemenge durch Erhitzen und unter Beihülfe eines Stromes von trockner Kohlensäure über jene glühende Stelle des Glasrohrs. Dabei verschwindet das gelbe Chlorid grösstentheils und an den kalten Stellen des Rohres sublimiren sich kugelförmige Aggregate kleiner, seidenglänzender, prismatischer Krystalle von halb niobigem Niobchloride.

Die Analyse der Verbindungen des Niobiums mit Chlor wird am besten auf die Weise ausgeführt, dass man die Chloride in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre kurz vor der Analyse sublimirt und dann den das reine Chlorid enthaltenen Theil der Röhre abschneidet. Hierauf wiege man das Chlorid mit der Glasröhre, zersetze es durch eine Auflösung von überschüssigem doppelt kohlensaurem Natron und dampfe es damit zur Trockne. Das Salz löse man in Wasser, filtrire von den Säuren des Niobiums ab und bestimme den Gehalt der Flüssigkeit an Salzsäure durch salpetersaures Silber, nachdem man den in dieser Flüssigkeit enthaltenen Ueberschuss an kohlensaurem Natron durch Uebersättigung mit Salpetersäure entfernt hat. Die Differenz des Chlor-Gehalts des Chlorsilbers und des Gewichts des zur Analyse verwandten Niobchlorids, ergiebt die in letzterem enthaltene Menge von Niobium.

### 1. Weisses niobiges Chlorid.

Weisse schwammige Masse, an der Luft Dämpfe von Salzsäure ausstossend und sich in ein Gemenge von niobiger Säure und Niobacichlorid verwandelnd. Löst sich vollständig in einer hinreichenden Menge kochender Salzsäure mit einem spec. Gew. von 1,60.

Wenn man niobiges Chlorid in Wasser wirft, so entsteht ein zischendes Geräusch, wie beim Eintauchen eines glühenden Körpers in Wasser. Dabei wird das niobige Chlorid zersetzt in Salzsäure und in niobige Säure, die sich in weissen durchscheinenden Klumpen absetzt. In diesem Zustande ist die niobige Säure etwas löslich in Wasser und kann selbst durch Ammoniak nicht vollständig abgeschieden werden. Sie ähnelt in diesem Zustande der aus Chlorsilicium abgeschiedenen Kieselsäure. Doch geht die niobige Säure wieder in den unlöslichen Zustand über, wenn man sie mit doppelt kohlensaurem Natron zur Trockne eindampfen lässt.

Das weisse niobige Chlorid besteht aus:

| | | Aus Säure des | Aus Säure des | Aus Säure des |
|---|---|---|---|---|
| | Berechnet. | Aeschynits. | Samarscits. | Pyrochlors. |
| 2Nb = 1310,20 | 49,63 | 49,76 | 49,74 | 49,87 |
| 3Cl = 1329,84 | 50,37 | 50,24 | 50,26 | 50,13 |
| $Nb_2Cl_3$ = 2640,04 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

## 2. Halbniobiges Niobchlorid.

Darstellung wie oben angegeben. Kugelförmige, auch asbestartige Aggregate kleiner, weisser, seidenglänzender, prismatischer Krystalle. Verhalten gegen Salzsäure und Wasser wie niobiges Chlorid. Wird durch Wasser in Salzsäure und halbniobsaure niobige Säure zerlegt.

Diese Verbindung besteht aus:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| 5Nb = 3275,50 | 48,02 | 47,98 |
| 8Cl = 3546,24 | 51,98 | 52,02 |
| $(2Nb_2Cl_4 + NbCl_5)$ = 6821,74 | 100,00 | 100,00 |

## 3. Gelbes niobiges Niobchlorid.

Gelbe Prismen, die bei gelinder Wärme zu gelben Tropfen schmelzen und sich bei einer viel niedrigeren Temperatur verflüchtigen, wie weisses niobiges Chlorid. Stösst an der Luft Dämpfe von Salzsäure aus und wird dabei rasch weiss, indem es sich zu niobsaurer niobiger Säure und Niobacichlorid zersetzt. Löst sich vollständig in kochender Salzsäure und wird durch Wasser unter Wärmeentwickelung zu niobsaurer niobiger Säure zerlegt.

Das gelbe niobige Niobchlorid besteht aus:

| | | Berechnet. | Aus Säure aus Aeschynit. | Aus Säure aus Columbit von Bodenmais. |
|---|---|---|---|---|
| 3Nb | = 1965,3 | 47,00 | 47,00 | 46,49 |
| 5Cl | = 2216,4 | 53,00 | 53,00 | 53,51 |
| $Nb_2Cl_3 + NbCl_2$ | = 4181,7 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

## *IV. Niobium und Schwefel.*

### 1. Schwefelniobium.

Das Niobium hat nur eine sehr schwache Affinität zum Schwefel. Man kann Niobium mit Schwefel in einem Glaskolben zusammenschmelzen, ohne dass sich diese Substanzen verbinden. Bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt sich der Schwefel und das Niobium bleibt zurück.

Eben so verbindet sich das Niobium nicht mit Schwefel, wenn man durch Auflösungen der Säuren des Niobiums in Salzsäure oder von niobigsaurem Natron in Wasser, Schwefel-Wasserstoff streichen lässt; oder wenn man die A-Sulphate der Säuren des Niobiums mit Schwefel-Ammonium digerirt.

Nur wenn man die schwache Affinität des Niobiums zum Schwefel, durch die starke Verwandtschaft, die der Kohlenstoff bei starker Hitze zu den Sauerstoff der Säuren des Niobiums besitzt, unterstützt, verbindet sich das Niobium mit dem Schwefel. Am Besten verfährt man daher zur Darstellung von Schwefelniobium wie folgt. Man bringe die durch Glühen der A-Sulphate dargestellten Säuren des Niobiums in ein Porcellanrohr und verbinde dieses an einem Ende mit einer kleinen Retorte, welche Schwefelkohlenstoff enthält, und am andern Ende mit einem gekrümmten Glasrohre, welches unter Wasser mündet. Das Porcellanrohr wird nun durch Kohlenfeuer zum starken Glühen gebracht. Die vom Kohlenfeuer ausstrahlende Hitze ist vollkommen hinreichend, den Schwefelkohlenstoff langsam zu verflüchtigen und die in dem Rohre glühenden Säuren des Niobiums mit seinen Dämpfen in Berührung zu bringen. Die Operation ist beendet, wenn sich kein Gas mehr entwickelt. Man ersetze dann das gekrümmte

Glasrohr durch einen Pfropfen und lasse das Porcellanrohr mit seinem Inhalte langsam erkalten.

Das Schwefelniobium hat eine ganz ähnliche Beschaffenheit wie Schwefeltantal. Wie dieses bildet es ein schwärzlich graues abfärbendes Pulver, wie Graphit. Beim Erhitzen an der Luft entzündet sich das Schwefelniobium und verbrennt mit blauer Flamme zu niobiger Säure. **82,50** Schwefelniobium gaben **75,00** niobige Säure. Da diese **61,03** Niobium enthalten, so bestehen **100** Theile Schwefelniobium aus:

| | |
|---|---|
| Niobium | 73,97 |
| Schwefel | 26,03 |
| | 100,00 |

Eine solche Verbindung entspricht der Formel: $\dot{N}b_3\dddot{N}b$; diese giebt nämlich:

| | | Berechnet. |
|---|---|---|
| 5Nb | = 3275,5 | 73,12 |
| 6S | = 1204,5 | 26,88 |
| $\dot{N}b_3\dddot{N}b$ | = 4480,0 | 100,00 |

Das Schwefelniobium ist demnach dem Schwefeltantal analog zusammengesetzt, denn dieses entspricht ebenfalls der Formel: $\dot{T}a_3\dddot{T}a$.

### V. *Säuren des Niobiums und Schwefelsäure.*

Man kann drei verschiedene Zustände der Verbindungen der Säuren des Niobiums mit Schwefelsäure unterscheiden und dieselben durch A-Sulphate, B-Sulphate und C-Sulphate bezeichnen.

Die A-Sulphate entstehen, wenn man die Säuren des Niobiums mit ihrer 6fachen Menge sauren schwefelsauren Kalis zum klaren Fluss bringt und das saure Salz mit Wasser auswäscht.

Die B-Sulphate entstehen, wenn man Lösungen der Säuren des Niobiums in starker Salzsäure mit schwefelsaurem Kali versetzt und den Niederschlag, ohne ihn auszuwaschen, zwischen Filtrirpapier auspresst.

Die C-Sulphate bilden sich, wenn man Säuren des Niobiums mit einem grossen Ueberschuss von übersaurem schwefelsauren Kali oder Ammoniak zusammenschmilzt

und die sauren Massen in kaltem Wasser löst. Es bilden sich dabei opalisirende Lösungen, die beim Erhitzen bis zum Kochen trübe werden, wobei sich die C-Sulphate als durchscheinender Thonerde ähnliche Niederschläge ausscheiden. Diese Niederschläge sammle man durch Filtriren, wasche sie aber nicht, da sie dabei Schwefelsäure verlieren und presse sie gut aus.

Die Analyse der Verbindungen der Säuren des Niobiums mit Schwefelsäure wird auf folgende Weise ausgeführt:

Ein Theil der Verbindung wird einer starken Glühhitze ausgesetzt und dabei der Verlust an Wasser und Schwefelsäure bemerkt. Ein anderer Theil derselben Verbindung wird mit Natronhydrat geschmolzen, die Salzmasse in Wasser gelöst und die Flüssigkeit, zuerst mit Salzsäure in Ueberschuss und hierauf mit Ammoniak, ebenfalls in Ueberschuss, versetzt, worauf die abgeschiedenen Säuren des Niobiums auf einem Filter gesammelt und gut ausgewaschen werden. Die von diesem Niederschlage abgelaufene Flüssigkeit enthält jetzt alle Schwefelsäure, die mit der Säure des Niobiums verbunden war und kann nun durch Fällen mit einem Barytsalze bestimmt werden.

### *A-Sulphate der Säuren des Niobiums.*

#### 1. A-Sulphat der niobigen Säure.

Darstellung. Durch Schmelzen der niobigen Säure mit ihrer sechsfachen Menge schwefelsauren Kalis und Auswaschen. Nach dem Trocknen bildet das A-Sulphat der niobigen Säure weisse, kreideähnliche Stücke. Beim Glühen verliert die Verbindung Schwefelsäure und Wasser und hinterlässt reine niobige Säure.

Die Verbindung ist $\ddot{N}b_2\ddot{S} + 22\dot{H}$. Sie gab nämlich:

| | | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|---|
| $9\ddot{N}b$ | = 14491,80 | 82,97 | 83,00 |
| $1\ddot{S}$ | = 500,75 | 2,86 | 2,96 |
| $22\dot{H}$ | = 2475,00 | 14,17 | 14,04 |
| $\ddot{N}b_2\ddot{S} + 22\dot{H}$ | = 17467,55 | 100,00 | 100,00 |

### 2. A-Sulphat der niobsauren niobigen Säure.

Darstellung. Durch Schmelzen von $\ddot{N}b\ddot{N}b$ mit saurem schwefelsauren Kali, Auswaschen und Trocknen. Ganz ähnlich dem A-Sulphate der niobigen Säure; enthält jedoch viel mehr Schwefelsäure und Wasser wie dieses.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$\ddot{N}b_9\ddot{S} + 3\ddot{N}b_3\ddot{S} + 52\dot{H}.$$

Diese giebt nämlich:

| | | Berechnet. | Gefunden. a | Gefunden. b |
|---|---|---|---|---|
| $9\ddot{N}b$ 14491,80<br>$9\ddot{N}b$ 7695,90 | = 22187,70 | 73,87 | 73,940 | 73,220 |
| $4\ddot{S}$ — | = 2003,00 | 6,66 | 6,405 | 7,226 |
| $52\dot{H}$ — | = 5850,00 | 19,47 | 19,655 | 19,574 |
| $\ddot{N}b_9\ddot{S} + 3\ddot{N}b_3\ddot{S} + 52\dot{H}$ | = 30040,70 | 100,00 | 100,000 | 100,000 |

## *B-Sulphate der Säuren des Niobiums.*

### 1. B-Sulphat der niobigen Säure.

Darstellung. Durch Lösen der niobigen Säure in starker Salzsäure, Fällen mit schwefelsaurem Kali, Auspressen zwischen Filtrir-Papier, ohne vorhergegangenes Auswaschen und Trocknen.

Weisses Pulver. Verliert durch Waschen Schwefelsäure und verwandelt sich in A-Sulphat. Die Verbindung entsprach der Formel: $\ddot{N}b_2\ddot{S} + 5\dot{H}$. Sie enthielt nämlich:

| | | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|---|
| $2\ddot{N}b$ | = 3220,40 | 75,18 | 75,00 |
| $1\ddot{S}$ | = 500,75 | 11,69 | 11,94 |
| $5\dot{H}$ | = 562,50 | 13,13 | 13,06 |
| $\ddot{N}b_2\ddot{S} + 5\dot{H}$ | = 4283,65 | 100,00 | 100,00 |

## *C-Sulphate der Säuren des Niobiums.*

### 1. C-Sulphat der niobigen Säure.

Darstellung. Durch Schmelzen von niobigsaurem Natron mit einem grossen Ueberschuss von übersaurem schwefelsauren Ammoniak, Lösen der klargeflossenen Salz-

masse in kaltem Wasser, Erhitzen der opalisirenden Lösung bis zum Kochen, Auspressen des durch das Erhitzen der Flüssigkeit entstandenen Niederschlags zwischen Filtrirpapier, ohne vorhergegangenes Auswaschen und Austrocknen über Schwefelsäure.

Aufgequollener, durchscheinender, thonerdeähnlicher Niederschlag, der zu grauen, durchscheinenden, hornähnlichen Stücken austrocknet. Beim Erhitzen blähen sich diese Stücke zu einer bimsteinähnlichen porösen Masse auf, die durch starkes Glühen ihren Gehalt an Schwefelsäure verliert. Die Verbindung entsprach der Formel $\ddot{N}b_2\ddot{S}_5 + 10\dot{H}$. Sie gab nämlich:

| | | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|---|
| $2\ddot{N}b$ | = 3220,40 | 47,01 | 47,73 |
| $5\ddot{S}$ | = 2503,75 | 36,57 | 36,55 |
| $10\dot{H}$ | = 1125,00 | 16,42 | 15,72 |
| $\ddot{N}b_2\ddot{S}_5 + 10\dot{H}$ | = 6849,15 | 100,00 | 100,00 |

2. C-Sulphat der niobsauren niobigen Säure.

Darstellung und Eigenschaften wie C-Sulphat der niobigen Säure. Nur blähen sich die getrockneten Stücke beim Glühen nicht auf. Die Zusammensetzung entsprach der Formel: $2\ddot{N}b\ddot{S} + \ddot{N}b_2\ddot{S}_3 + 16\dot{H}$. Diese Formel giebt nämlich:

| | | | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|---|---|
| $2\ddot{N}b$ = 3220,40<br>$2\dot{N}b$ = 1710,20 | | 4930,60 | 53,40 | 53,49 |
| $5\ddot{S}$ | — | 2503,75 | 27,11 | 26,84 |
| $16\dot{H}$ | — | 1800,00 | 19,49 | 19,67 |
| $2\ddot{N}b\ddot{S} + \ddot{N}b_2\ddot{S}_3 + 16\dot{H}$ | | = 9234,35 | 100,00 | 100,00 |

*VI. Säuren des Niobiums und Natron.*

Die Verbindungen der Säuren des Niobiums mit Natron können dargestellt werden, durch Kochen ihrer noch feuchten A-Sulphate mit Aetznatronlauge, Lösen der dabei entstehenden Natronsalze in einer hinreichenden Menge kochenden Wassers und Krystallisiren.

Will man dagegen geglühte Säuren des Niobiums mit Natron verbinden, so muss man dieselben, da sie nicht von Natronlauge gelöst werden, mit überschüssigem Natronhydrat in glühenden Fluss bringen und hierauf die Salzmasse mit so viel Wasser kochen, als nöthig ist, um eine klare Lösung zu bilden. Beim Erkalten derselben scheiden sich dann die Natronsalze in Krystallen ab.

Es ist mir nicht gelungen, hinreichend grosse und deutliche Krystalle von Natronsalzen der Säuren des Niobiums zu erhalten, um ihre Form bestimmen zu können. Aufgefallen ist es mir aber, dass die äussere Beschaffenheit dieser Krystalle, bei der grossen Verschiedenheit der Zusammensetzung der Salze so wenig verschieden war. Ich habe nämlich nur zwei Variäteten der äusseren Form bemerken können; nämlich zarte, seidenglänzende prismatische Krystalle und blättrige Aggregate.

Diese Krystalle sind theils ziemlich luftbeständig, theils verwittern sie leicht. Ihre Löslichkeit in kochendem Wasser ist verschieden. Ein Theil Salz brauchte 13—30 Theile kochendes Wasser zur Lösung. Die Natronsalze der Säuren des Niobiums sind dabei in reinem Wasser viel löslicher als in natronhaltigem Wasser. Setzt man daher zu einer concentrirten Lösung dieser Salze in reinem Wasser Natronlauge, so fällt sogleich der grösste Theil des gelösten Salzes als ein krystallinisches Pulver zu Boden.

Wenn man concentrirte Lösungen der Natronsalze der Säuren des Niobiums in kochendem Wasser bereitet und diese Lösungen abkühlen lässt, so erhält man jetzt keine Krystalle von der Zusammensetzung des gelösten Salzes wieder, sondern es scheiden sich Salze mit mehr Säure ab, gewöhnlich in der Form eines weissen Pulvers, manchmal auch in trüben weissen Rinden oder in kleinen weissen Kugeln, die aus Aggregaten kleiner, prismatischer Krystalle bestehen.

Beim Erhitzen werden die Krystalle der Natronsalze der Säuren des Niobiums trübe und weiss, schmelzen aber nicht, sondern behalten ihre Form bei. Bis zum Glühen erhitzt, werden die Salze während des Glühens gelb, nach der Abkühlung aber wieder weiss. Dabei verlieren sie

durch das Glühen ihre Löslichkeit in kochendem Wasser gänzlich.

Die Analyse der Natronsalze der Säuren des Niobiums wird auf die Weise ausgeführt, dass man zuerst den Wassergehalt der Salze durch Glühen bestimmt. Dann wird das geglühte Salz fein zerrieben, gewogen und mit seiner 30fachen Menge übersauren schwefelsauren Ammoniaks so lange geschmolzen, bis die Masse klar fliesst. Hierauf wird die Salzmasse in Wasser gelöst, mit Ammoniak in Ueberschuss versetzt, der Niederschlag gut ausgewaschen, getrocknet, mit dem Filter verbrannt und stark geglüht. Die Differenz des Gewichts des wasserfreien Salzes und des Gewichts der erhaltenen Säuren des Niobiums, giebt das Gewicht des im Salze enthalten gewesenen Natrons.

### 1. Niobigsaures Natron.

Darstellung. Durch Schmelzen von niobiger Säure mit Natronhydrat, Lösen in Wasser und Krystallisiren.

Aus concentrirten Lösungen erhält man das Salz gewöhnlich in kleinen seidenglänzenden, prismatischen Krystallen, die nach der Formel $\dot{Na}\ddot{\ddot{N}}b + 5\dot{H}$ zusammengesetzt sind. Verdünntere Lösungen geben bei längerem Stehen gewöhnlich zu blättrigen Aggregaten vereinigte Krystalle, die mehr Wasser enthalten und nach der Formel $\dot{Na}\ddot{\ddot{N}}b + 7\dot{H}$ zusammengesetzt sind.

Beide Salze sind ziemlich luftbeständig.

Das wasserfreie niobigsaure Natron bestand aus:

| | | Berechnet. | Aus Säure aus Columbit von Bodenmais. | Aus Säure aus Columbit von Middletown. | Aus Säure aus Samarskit |
|---|---|---|---|---|---|
| $\ddot{\ddot{N}}b$ | 1610,2 | 80,47 | 80,63 | 81,06 | 80,22 |
| $\dot{Na}$ | 390,9 | 19,53 | 19,37 | 18,94 | 19,78 |
| $\dot{Na}\ddot{\ddot{N}}b$ | 2001,1 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Das 5fach gewässerte Salz in kleinen prismatischen Krystallen bestand aus:

| | | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|---|
| $\dot{Na}\ddot{\ddot{N}}b$ | = 2001,1 | 78,06 | 78,28 |
| $5\dot{H}$ | 562,5 | 21,94 | 21,72 |
| $\dot{Na}\ddot{\ddot{N}}b + 5\dot{H}$ | = 2563,6 | 100,00 | 100,00 |

Das 7fach gewässerte Salz in blättrigen Aggregaten bestand aus:

| | | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|---|
| $\dot{Na}\ddot{\bar{N}}b$ | = 2001,1 | 71,76 | 71,63 |
| $7\dot{H}$ | 787,5 | 28,24 | 28,37 |
| $\dot{Na}\ddot{\bar{N}}b+7\dot{H}$ | = 2788,6 | 100,00 | 100,00 |

## 2. Halbniobsaures niobigsaures Natron.

Darstellung. Durch Schmelzen der halbniobsauren niobigen Säure ($\ddot{\bar{N}}b_2\ddot{N}b$), wie sie aus Samarscit oder aus halbniobigem Niobchloride ($2Nb_2\dot{C}l_3+Nb\dot{C}l_2$) erhalten wird, mit Natronhydrat, Lösen und Krystallisiren.

Die halbniobsaure niobige Säure verbindet sich nur in einer Proportion mit Natron. Dagegen nimmt dieses Salz eine sehr verschiedene Menge Wasser auf. Ich habe nämlich in demselben folgende Wassermengen gefunden:

a) 36,40 p. C.;
b) 30,50 „
c) 29,50 „
d) 29,25 „
e) 28,96 „
f) 27,66 „
g) 26,00 „
h) 25,18 „

Diese schwankenden Zahlen beruhen offenbar darauf, dass sich das halbniobsaure niobigsaure Natron in mehreren Proportionen mit Wasser, zu Salzen von ziemlich gleicher Löslichkeit verbinden könne. Beim Krystallisiren setzen sich daher diese Salze gleichzeitig ab und bilden Gemenge von Salzen mit verschiedenem Wassergehalte.

Die Krystalle des halbniobsauren niobigsauren Natrons bilden blättrige Aggregate mit geringem Glanze. Beim Liegen an der Luft werden diese Krystalle schnell trübe unter Verlust von Wasser. Das wasserfreie halbniobsaure niobigsaure Natron ist nach der Formel: $2\dot{Na}\ddot{\bar{N}}b+\dot{Na}\ddot{N}b$ zusammengesetzt. Es besteht demnach aus:

| | | Berechnet. | Gefunden. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | a | b | c | d |
| $2\ddot{N}b = 3220{,}4$<br>$1\dot{N}b = 855{,1}$ | 4075,5 | 77,66 | 77,76 | 77,58 | 77,54 | 77,47 |
| $3\dot{N}a$ = — | 1172,7 | 22,34 | 22,23 | 22,42 | 22,46 | 22,53 |
| $2\dot{N}a\ddot{N}b + \dot{N}a\ddot{N}b$ = | 5248,2 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

### 3. Niobsaures niobigsaures Natron.

Darstellung. Durch Schmelzen der niobsauren niobigen Säure, wie sie aus Aeschynit, aus gelbem Niobchloride oder durch Auskochen von Gemengen von niobsaurer niobiger Säure und niobiger Säure mit Salzsäure von 1,094 spec. Gew. erhalten wird, mit Natronhydrat, Lösen der Salzmasse in kochendem Wasser und Krystallisiren.

Die niobsaure niobige Säure verbindet sich mit Natron in zwei verschiedenen Proportionen, von welcher Verbindung sich, ohne besondere äussere Veranlassung, bald die Eine, bald die Andere erzeugt. Sie bildet nämlich ein saures Salz = $3\dot{N}a\ddot{N}b + \dot{N}a_2\ddot{N}b_3 + 35\dot{H}$ und ein neutrales Salz = $\dot{N}a\ddot{N}b + \dot{N}a\ddot{N}b + n\dot{H}$.

Das saure Salz krystallisirt in kleinen seidenglänzenden Prismen und hat ganz das Aussehen von $\dot{N}a\ddot{N}b + 5\dot{H}$, unterscheidet sich aber leicht von letzterem durch seinen grösseren Wasser-Gehalt.

Das neutrale Salz verbindet sich in zwei verschiedenen Proportionen mit Wasser, nämlich mit 13 und mit 18 Atomen. In beiden Zuständen bildet es blättrige Aggregate von dem Aussehen des halbniobsauren niobigsauren Natrons.

Die Zusammensetzung dieser Salze war folgende:

a) $3\dot{N}a\ddot{N}b + \dot{N}a_2\ddot{N}b_3$.

Im wasserfreien Zustande bestand das Salz aus:

| | | Berechnet. | Gefunden. Mit Säure aus Aeschynit. | | Mit Säure aus Samarskit. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | a | b | |
| $3\ddot{N}b = 4830{,}6$<br>$3\dot{N}b = 2565{,}3$ | 7395,9 | 79,10 | 79,18 | 78,96 | 79,18 |
| $5\dot{N}a$ = — | 1954,5 | 20,90 | 20,82 | 21,04 | 20,82 |
| $3\dot{N}a\ddot{N}b + \dot{N}a_2\ddot{N}b_3$ = | 9350,4 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Im wasserhaltigen Zustande bestand das Salz aus:

| | | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|---|
| $3\dot{N}a\ddot{\ddot{N}}b + \dot{N}a_2\ddot{N}b_3$ | = 9350,40 | 70,37 | 70,50 |
| $35\dot{H}$ | = 3937,50 | 29,63 | 29,50 |
| $3\dot{N}a\ddot{\ddot{N}}b + \dot{N}a_2\ddot{N}b_3 + 35\dot{H}$ | = 13287,90 | 100,00 | 100,00 |

b) $\dot{N}a\ddot{\ddot{N}}b + \dot{N}a\ddot{N}b$.

Im wasserfreien Zustande bestand das Salz aus:

| | | Berechnet. | Gefunden. a | Gefunden. b |
|---|---|---|---|---|
| $\ddot{\ddot{N}}b$ = 1610,2<br>$\ddot{N}b$ = 855,1 | 2465,3 | 75,94 | 75,93 | 75,88 |
| $2\dot{N}a$ = | 781,8 | 24,06 | 24,07 | 24,12 |
| $\dot{N}a\ddot{\ddot{N}}b + \dot{N}a\ddot{N}b$ = | 3247,1 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Mit 18 Atomen Wasser verbunden, bestand das Salz aus:

| | | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|---|
| $\dot{N}a\ddot{\ddot{N}}b + \dot{N}a\ddot{N}b$ = | 3247,1 | 61,59 | 61,88 |
| $18\dot{H}$ = | 2025,1 | 38,41 | 38,12 |
| $\dot{N}a\ddot{\ddot{N}}b + \dot{N}a\ddot{N}b + 18\dot{H}$ = | 5272,1 | 100,00 | 100,00 |

Mit 13 Atomen verbunden, bestand das Salz aus:

| | | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|---|
| $\dot{N}a\ddot{\ddot{N}}b + \dot{N}a\ddot{N}b$ = | 3247,1 | 68,95 | 68,85 |
| $13\dot{H}$ = | 1462,5 | 31,05 | 31,15 |
| $\dot{N}a\ddot{\ddot{N}}b + \dot{N}a\ddot{N}b + 13\dot{H}$ = | 4709,6 | 100,00 | 100,00 |

### *VII. Säuren des Niobiums und Kali.*

#### 1) Niobigsaures Kali.

**Darstellung.** Durch Schmelzen von niobiger Säure mit überschüssigem Kalihydrat.

Das Salz kommt leicht in Fluss und löst sich leicht in Wasser. Diese Lösung kann zur Syrups-Consistenz eingedampft und abgekühlt werden, ohne dass sich Salz ausscheidet. Nach dem Eintrocknen bei gelinder Wärme bleibt eine aus strahlig gruppirten Aggregaten bestehende Salzmasse zurück.

Wenn man eine wässrige Lösung dieses Salzes mit Weingeist mischt, so wird die Flüssigkeit trübe und es scheidet sich eine schmierige Salzmasse ab, die beim Liegen an trockner Luft fest wird.

Dieses Salz enthielt im wasserhaltigen Zustande 18,10 bis 18,31 p. C. Wasser und im wasserfreien Zustande 19,78 p. C. Kali. Es war demnach nach der Formel $\dot{K}_2\ddot{N}b_3 + 12\dot{H}$ zusammengesetzt und würde demnach im wasserfreien Zustande bestehen, aus:

| | | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|---|
| $3\ddot{N}b$ | = 4839,6 | 80,40 | 80,22 |
| $2\dot{K}$ | = 1177,7 | 19,60 | 19,78 |
| $\dot{K}_2\ddot{N}b_3$ | = 6008,3 | 100,00 | 100,00 |

Und im wasserhaltigen Zustande, aus:

| | | Berechnet. | Gefunden. | |
|---|---|---|---|---|
| | | | a | b |
| $\dot{K}_2\ddot{N}b_3$ | = 6008,3 | 81,66 | 81,90 | 81,69 |
| $12\dot{H}$ | = 1350,0 | 18,34 | 18,10 | 18,31 |
| $\dot{K}_2\ddot{N}b_3 + 12\dot{H}$ | = 7358,3 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

**6. Ueber die Zusammensetzung einiger in der Natur vorkommender Verbindungen der Säuren des Niobiums.**

1) Columbit von Bodenmais.

100 Theile der Säuren dieses Minerals gaben nach wiederholter Behandlung ihrer A-Sulphate mit Natronlauge 31,17 p. C. Tantalsäure.

Durch Kochen der von der Tantalsäure getrennten Säure mit Salzsäure von 1,094 spec. Gew. wurden 15,64 p. C. niobsaure niobige Säure gelöst. Diese enthalten 5,42 Thle. Niobsäure.

Die mit Salzsäure ausgekochte Säure gab mit Natron ein Salz, welches im wasserfreien Zustande 20,45 p. C. Natron enthielt. — In 46,81 Theilen der in diesem Salze enthaltenen Säuren waren demnach noch 3,36 Theile Niobsäure enthalten.

100 Theile der Säuren des Columbits von Bodenmais bestanden demnach aus:

| | |
|---|---|
| Tantalsäure | 31,17 |
| Niobige Säure | 59,58 |
| Niobsäure | 9,25 |
| | 100,00 |

Da der Columbit von Bodenmais nach H. Rose 81,02 p. C. tantalähnlicher Säuren enthält, so besteht dieses Mineral aus:

| | | Sauerstoff. | | Gefunden. | Angenommen. |
|---|---|---|---|---|---|
| Tantalsäure | 25,25 | 4,76 | 13,75 | 3,39 | 3,375 |
| Niobige Säure | 48,28 | 8,99 | | | |
| Niobsäure | 7,49 | 1,75 | 1,83 | 0,45 | 9,50 |
| Zinnsäure | 0,45 | 0,08 | | | |
| Eisenoxydul | 14,30 | 3,17 | 4,05 | 1 | 1 |
| Manganoxydul | 3,85 | 0,86 | | | |
| Kupferoxyd | 0,13 | 0,02 | | | |
| | 99,75 | | | | |

Der Columbit von Bodenmais ist demnach nach der Formel:

$$2\dot{R}\ddot{N}b + 3\dot{R}_2 \left\{ \begin{matrix} \ddot{N}b_2 \\ \ddot{T}a_2 \end{matrix} \right.$$

zusammengesetzt.

## 2. Columbit von Middletown.

Der von mir untersuchte Columbit von Middletown enthielt keine Spur von Tantalsäure. 100 Theile der metallischen Säuren dieses Minerals traten an kochende Salzsäure von 1,094 spec. Gew. 23,30 Theile niobsaure niobige Säure ab. Diese enthalten 8,08 Theile Niobsäure. Die ungelösten 76,70 Theile Säure gaben mit Natron ein Salz, welches 21,15 p. C. Natron enthielt. Obige 76,70 Theile Säure enthielten demnach noch 9,54 Theile Niobsäure.

100 Theile der Säuren des Columbits von Middletown bestanden demnach aus:

| | |
|---|---|
| Niobiger Säure | 82,38 |
| Niobsäure | 17,62 |
| | 100,00 |

Da der Columbit von Middletown 78,22 p. C. Säuren des Niobiums enthält, so besteht dieses Mineral aus:

| | | Sauerstoff. | | Gefunden. | Angenommen. |
|---|---|---|---|---|---|
| Wolframsäure | 0,26 | 0,05 | 12,05 | 2,63 | 2,70 |
| Niobiger Säure | 64,43 | 12,00 | | | |
| Niobsäure | 13,79 | 3,24 | 3,32 | 0,72 | 0,80 |
| Zinnsäure | 0,40 | 0,08 | | | |
| Eisenoxydul | 14,06 | 3,12 | 4,57 | 1 | 1 |
| Manganoxydul | 5,63 | 1,26 | | | |
| Magnesia | 0,49 | 0,19 | | | |
| | 99,06 | | | | |

Der Columbit von Middletown ist demnach nach der Formel $4\dot{R}\ddot{N}b + 3\dot{R}_2\ddot{\ddot{N}}b_2$ zusammengesetzt. Er unterscheidet sich wesentlich von dem Columbit von Bodenmais; nicht allein durch die Abwesenheit von Tantalsäure, sondern auch durch einen gerade doppelt so grossen Gehalt von $\dot{R}\ddot{N}b$. Dies ist auch der Grund der grösseren Sättigungscapacität der aus diesem Minerale abgeschiedenen Säuren, in Vergleich mit den Säuren des Columbits von Bodenmais.

### 3. Samarscit.

Die im Samarscite vorkommende metallische Säure ist $\ddot{\ddot{N}}b_2\ddot{N}b$; sie giebt nämlich constant Natronsalze, die im Mittel 22,41 p. C. Natron enthalten.

Der Samarscit besteht demnach aus:

| | | Sauerstoff. | | Gefunden. | Angenommen. |
|---|---|---|---|---|---|
| Niobiger Säure | 44,54 | 8,29 | | 1,14 | 1,20 |
| Niobsäure | 11,82 | 2,76 | | 0,38 | 0,40 |
| Magnesia | 0,50 | 0,19 | | | |
| Manganoxydul | 1,20 | 0,26 | | | |
| Eisenoxydul | 8,87 | 1,97 | | | |
| Uranoxydul | 16,63 | 1,84 | 7,28 | 1 | 1 |
| Yttererde | 13,29 | 2,64 | | | |
| Ceroxydul, Lanthanerde | 2,85 | 0,38 | | | |
| Glühverlust | 0,33 | | | | |
| | 100,03 | | | | |

Der Samarscit ist also nach der Formel: $\dot{R}\ddot{N}b + 2\dot{R}_2\ddot{\ddot{N}}b$ zusammengesetzt.

### 4. Fluo-Pyrochlor von Miasc.

Durch Behandeln mit Salzsäure mit einem spec. Gew. von 1,094 wurden aus 100 Theilen der Säure des Fluo-Pyrochlors 23,97 Theile niobsaure niobige Säure ausgezogen.

Diese enthalten 8,31 Theile Niobsäure.

Die von der Salzsäure nicht gelösten 76,03 Theile Säure gaben mit Natron ein Salz, welches 22,24 p. C. Natron enthielt. Diese Säure enthielt demnach noch 15,83 Theile Niobsäure.

100 Theile der Säure des Fluo-Pyrochlors bestanden demnach aus:

| | |
|---|---|
| Niobsäure | 24,14 |
| Niobige Säure | 75,86 |
| | 100,00 |

Da das Fluo-Pyrochlor 60,83 p. C. Säuren des Niobiums thält, so besteht dieses Mineral aus:

| | | Sauerst. | | Gefunden. | Angenommen. |
|---|---|---|---|---|---|
| Niobiger Säure | 46,15 | 8,59 | | 1,42 | 1,50 |
| Niobsäure | 14,68 | 3,43 | 5,37 | 0,88 | 1 |
| Titansäure | 4,90 | 1,94 | | | |
| Ceroxydul, Lanthanerde | 15,23 | 2,03 | 6,05 | 1 | 1 |
| Yttererde | 0,94 | 0,18 | | | |
| Eisenoxydul | 2,23 | 0,49 | | | |
| Kalkerde | 9,80 | 2,80 | | | |
| Magnesia | 1,46 | 0,55 | | | |
| Kalium | 0,54 | 0,11 | | 0,17 | 0,166 |
| Natrium | 2,69 | 0,92 | | | |
| Fluor | 2,21 | 0,94 | | | |
| | 100,83 | | | | |

Die Formel des Fluo-Pyrochlors wäre demnach:

$$3(\dot{R}\begin{cases}\ddot{N}b\\ \ddot{T}i\end{cases} + \dot{R}\ddot{\ddot{N}}b) + R\ddot{F}l.$$

## 5. Aeschynit.

Der Aeschynit enthält 33,2 p. C. niobsaure niobige äure. Diese bestehen aus:

| | |
|---|---|
| Niobsäure | 11,51 |
| Niobige Säure | 21,69 |
| | 33,20 |

Der Aeschynit besteht demnach aus:

| | | Sauerst. | | Gefunden. | Angenomm. |
|---|---|---|---|---|---|
| Niobige Säure | 21,69 | 4,04 | | 1,30 | 1,50 |
| Niobsäure | 11,51 | 2,69 | 12,97 | 4,48 | 4,0 |
| Titansäure | 25,90 | 10,28 | | | |
| Ceroxyd | 22,20 | 4,59 | | 1,48 | 1,50 |
| Ceroxydul | 5,12 | 0,76 | | | |
| Lanthanerde | 6,22 | 0,89 | 3,11 | 1 | 1 |
| Yttererde | 1,28 | 0,25 | | | |
| Eisenoxydul | 5,45 | 1,21 | | | |
| Glühverlust | 1,20 | | | | |
| | 100,57 | | | | |

Der Aeschynit ist demnach nach der Formel:

$$(\dot{R}\ddot{\ddot{N}}b + \dot{R}\begin{cases}\ddot{N}b\\ \ddot{T}i\end{cases}) + \ddot{\ddot{C}}e\ddot{T}i_2$$

usammengesetzt.

---

# XIV.

# Ueber die Zusammensetzung des glasigen Feldspaths.

Von

Dr. **G. Lewinstein.**

Ungeachtet der vielen und vortrefflichen Untersuchungen, die wir über den Feldspath von Herrn Prof. G. Rose zu Berlin*), Prof. H. Abich in Petersburg**) und neuerdings von Prof. Sartorius v. Waltershausen in Göttingen***) und Andern besitzen, die uns eine bedeutende Anzahl von Analysen dieser Gesteine geliefert haben, ist das Feld dieser Verbindungen doch so bedeutend, dass ich die mir von Herrn Geh. Rath Prof. E. Mitscherlich zu Berlin gebotene Gelegenheit, eine Anzahl glasiger Feldspathe, die sich im Flussgebiet des Rheines finden, in seinem Laboratorium zu untersuchen, gern ergriff, und theile ich in Folgendem die Resultate meiner Untersuchungen mit.

Was zuerst die von mir bei diesen Untersuchungen befolgte Methode betrifft, so ist sie von der gewöhnlich bei den Untersuchungen von derartigen Mineralien angewandten so abweichend, dass ich ihre Ausführung mit einiger Ausführlichkeit beschreiben muss.

Die feingepulverte und geschlemmte Substanz wurde in einem Platinschälchen, nachdem sie mit einigen Tropfen

*) Ueber den glasigen Feldspath von Gustav Rose. Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. XV. 193. Ueber die chemische Zusammensetzung des glasigen Feldspaths und des Rhyakolith von G. Rose. Ebend. XXVIII 143.

**) Beiträge zur Kenntniss des Feldspaths, von Dr. Hermann Abich. Pogg. Ann. L. 125.

***) Ueber die vulkanischen Gesteine in Island und Sicilien, und ihre submarine Umwandlung, von W. Sart. v. Waltershausen. Göttingen 1853.

chwefelsäure und Wasser angefeuchtet*) war, der Einirkung von Fluorwasserstoffsäure, die sich in einem verhlossenen Bleigefäss bei mässiger Temperaturerhöhung ıtwickelte, 8—10 Tage lang ausgesetzt. Durch die Beuchtung mit Schwefelsäure gelang es stets, die Substanz ollständig zu zersetzen, was bei der gewöhnlichen Beındlung mit Flusssäure häufig nicht geschieht. Die in ne breiige Masse verwandelte Substanz wurde nun, nach ıermaligem Zusatz von Schwefelsäure, zur vollständigen ertreibung aller Kieselfluorwasserstoffsäure und der überhüssigen Schwefelsäure, geglüht, und alsdann in concenirter rauchender Chlorwasserstoffsäure gelöst. Die Masse usste sich hier klar auflösen, widrigenfalls die Zersetzung cht vollständig geschehen war.

Aus der Lösung wurde nun Thonerde, Eisenoxyd und alkerde durch Zusatz von Ammoniak, kohlensaurem Amoniak und oxalsaurem Ammoniak gleichzeitig gefällt**), eser Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und, ırch Zusatz von Weinsteinsäure, Thonerde und Eisenoxyd ıfällbar gemacht. Bei einem Zusatz von Ammoniak fiel ın die oxalsaure Kalkerde nieder, diese wurde durch Filation getrennt, und wie gewöhnlich als kohlensaure alkerde bestimmt.

Aus der alkalischen Lösung von Thonerde und Eisenxyd wurde durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak das Eisen ls Schwefeleisen gefällt, schnell filtrirt, mit schwefelwaserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen, um eine Oxydation ıu vermeiden, das Schwefeleisen durch Glühen unter Zusatz von Salpetersäure oxydirt, und durch Verjagung der gebildeten Schwefelsäure in Eisenoxyd verwandelt, als welches es bestimmt wurde. Die die Thonerde enthaltene Lösung wurde eingedampft, und durch Glühen in reine Thonerde verwandelt.

---

*) Nach der von Prof. Streng zuerst beschriebenen Methode.

**) Diese Trennung, so wie die des Eisens von der Thonerde, ist nach der Methode des Herrn Geh. Rath Prof. Mitscherlich ausgeführt.

Die von dem Thonerde, Eisenoxyd und oxalsauren Kalk enthaltenden Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthielt ausser den zugesetzten Ammoniaksalzen nur schwefelsaure Magnesia, schwefelsaures Kali und schwefelsaures Natron; hieraus wurde, nach Verflüchtigung der Ammoniaksalze, durch Chlorbarium die Schwefelsäure gefällt, die erhaltene Lösung von Chlorbarium, Chlormagnesium, Chlorkalium und Chlornatrium mit einem grossen Ueberschuss von Oxalsäure versetzt und eingedampft; es bildeten sich hierbei die schwerlöslichen oxalsauren Salze und die Chlorwasserstoffsäure entwich; durch Glühen wurden die oxalsauren Salze in kohlensaure Salze verwandelt, diese wurden in wenig Wasser gelöst, wobei kohlensaurer Baryt und Magnesia zurückblieb, die Baryterde wurde durch Schwefelsäure von der Magnesia getrennt, und diese nun entweder als phosphorsaure oder als schwefelsaure Magnesia bestimmt. Das kohlensaure Kali und Natron wurde in Chlormetalle verwandelt und als solche gewogen, alsdann das Kali als Kaliumplatinchlorid und das Natron als schwefelsaures Natron bestimmt.

Alle erhaltene Niederschläge wurden auf die gewöhnliche Weise auf ihre Reinheit geprüft; das Natron liess ich als schwefelsaures Salz vollständig krystallisiren, und wenn die Krystalle verwitterten, konnte ich überzeugt sein, dass es frei von Kali war; das Eisenoxyd wurde durch Chlorbarium auf Schwefelsäure und durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron auf Mangan geprüft.

Bei dieser Art, die Mineralanalysen auszuführen, fällt die Besorgniss fort, dass dieselben wegen unvollständigen Auswaschens der Niederschläge einen Ueberschuss geben könnten, indem hierbei der Zusatz von nicht flüchtigen Substanzen bis zur Bestimmung der Magnesia und der Alkalien vermieden wird. Auch kann das überschüssig zugesetzte Chlorbarium, da es durch Schwefelsäure vollständig ausgefällt und nicht die Niederschläge, sondern die abfiltrirte Flüssigkeit zur weiteren Bestimmung benutzt wird, in dieser Hinsicht keinen Einfluss auf die Genauigkeit der Analyse ausüben. Hat man Mineralien, die sich, sei es unter gewöhnlichen Verhältnissen, sei es unter An-

wendung von Druck, in Chlorwasserstoffsäure lösen, so fällt auch, da keine Schwefelsäure beseitigt zu werden braucht, der Zusatz von Chlorbarium fort, und das bei der Trennung von Kali und Natron angewandte Platinchlorid ist die einzige nicht flüchtige Substanz, die zur Ausführung der Analyse nöthig ist*).

Wo das Material ausreichend war, wurde noch eine besondere Quantität mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen, und hierin auf gewöhnlichem Wege die Kieselsäure bestimmt; bei den Analysen der glasigen Feldspathe von Perlenhardt jedoch und von Pappelsberg wurde die Kieselsäure nur durch den Verlust bestimmt; eine Vergleichung der übrigen Analysen, wo die Differenz bei der Bestimmung der Kieselsäure 0,6 p. C. nicht übersteigt, erlaubt diese Bestimmung.

Zusammenstellung der Analysen des glasigen Feldspaths:

| | Ia. | Ib. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_3$ | 65,96 | 66,65 | 66,50 | 65,26 | 65,59 | 66,03 | 63,45 | 64,94 |
| $Al_2O_3$ | 18,71 | 18,91 | 16,69 | 17,62 | 16,45 | 17,87 | 20,58 | 16,96 |
| $Fe_2O_3$ | Spuren | | 1,36 | 0,91 | 1,58 | 0,52 | 4,64*) | 4,86 |
| CaO | 1,51 | 1,49 | 0,35 | 1,05 | 0,97 | 0,47 | 3,62 | 2,09 |
| MgO | 0,73 | 0,76 | 1,43 | 0,35 | 0,93 | 0,19 | 1,68 | 0,21 |
| NaO | 4,77 | 4,45 | 4,93 | 2,49 | 2,04 | 6,08 | 3,56 | 5,68 |
| KO | 8,31 | 7,47 | 8,44 | 11,79 | 12,84 | 8,86 | 2,57 | 4,89 |
| | *) mit einer Spur Mangan | | | | | | MnO | 0,37 |

I. Ein grosser klarer Krystall, der bei Rokeskill in der Eifel lose im vulkanischen Sande gefunden wurde. Sein spec. Gewicht fand Prof. G. Rose = 2,576 — 2,579. a. mit kohlensaurem Baryt aufgeschlossen, b. auf die beschriebene Art untersucht.

*) In neuester Zeit hat Herr Dr. Sonnenschein zu Berlin in seinem Laboratorium versuchen lassen, die schwefelsaure Magnesia von den schwefelsauren Alkalien nur durch Glühen zu trennen. Es gelingt dies, indem bei der hohen Temperatur, die durch das Gasgebläse erzeugt wird, die schwefelsaure Magnesia in Magnesia zersetzt wird. Ich hätte durch Anwendung dieser Methode bei meinen Analysen den Zusatz von Chlorbarium vermeiden können, doch habe ich die frühere Art der Trennung vorgezogen, indem bei der dazu nöthigen hohen Temperatur die schwefelsauren Alkalien etwas flüchtig zu sein scheinen.

II. Kleine, etwas bräunlich gefärbte Krystalle von demselben Fundort.

III. In Trachyt eingewachsene Krystalle von Perlenhardt.

IV. Kleine Krystalle, die sich nördlich am Fusse des Drachenfels im Trachytconglomerat zu grossen Kugeln vereinigt finden. Spec. Gewicht = 2,60.

V. Kleine wasserhelle Krystalle von Pappelsberg im nördlichen Siebengebirge. Spec. Gew. = 2,616.

VI. u. VII. Trachyt aus der Eifel, erstere vom Wege zwischen Boos und Kehlberg, letztere von der Isenburg.

Aus diesen Analysen in Verbindung mit denen von Prof. Abich in der citirten Abhandlung und einigen andern von Dr. Bothe und Hrn. Lasch, die Herr Dr. v. Dechen in seiner Beschreibung des Siebengebirges mittheilt*), habe ich die chemische Constitution des glasigen Feldspaths und seine Unterscheidung vom gemeinen Feldspath zu bestimmen gesucht.

Prof. Abich in seiner Abhandlung: „Beiträge zur Kenntniss des Feldspaths" sagt in Bezug auf seine Analyse des glasigen Feldspaths vom Epomeo auf Ischia**):

„Das Verhältniss der relativen Mengen der stärkeren Basen, welche an der Zusammensetzung dieses Feldspaths theilnehmen, kann nicht zufällig erscheinen, denn die Summe des Sauerstoffs der Alkalien ist genau drei Mal so gross, wie die der Erden, während der Sauerstoff des Natrons sich zu dem des Kali verhält wie 1 : 1,29."

„Und gerade in dieser eigenthümlichen Verbindung des Kalis mit dem Natron liegt das charakteristische Unterscheidungsmerkmal des glasigen, den Trachyt bezeichnenden Feldspaths von den übrigen Gliedern der ganzen Reihe dieses interessanten Mineralgeschlechts."

---

*) Die benutzten Analysen so wie die ausgeführten Berechnungen finden sich vollständig in der Schrift: Ueber die Zusammensetzung des glasigen Feldspaths. Ein Beitrag zur Kenntniss der vulkanischen Gesteine von Dr. G. Lewinstein. Berlin 1856.

**) Pogg. Ann. L. 142.

Dies sind nach Abich die chemischen Unterscheidungszeichen des glasigen Feldspaths; eine Zusammenstellung dieser Verhältnisse sowohl bei den von mir ausgeführten Analysen als bei den andern desselben Minerals zeigt, wie schwankend diese Verhältnisse sind, indem das Verhältniss des Sauerstoffs des NaO zu dem des KO von 1 : 0,96 bis 1 : 19,54, und das des Sauerstoffs der alkalischen Erden zu dem der Alkalien von 1 : 1,49 bis 1 : 15,25 schwankt, so dass sie wohl kaum noch als ein sichers Erkennungszeichen des glasigen Feldspaths gelten können, indem der Natrongehalt bis auf 0,5 p. C. heruntergeht, während beim gemeinen Feldspath ein Natrongehalt von 1—2 p. C. nichts Auffallendes oder Ungewöhnliches ist.

Eben so schwankend, wie diese Sauerstoffverhältnisse sind auch die des Eisens zu den alkalischen Erden, und es tritt hierbei besonders der Uebelstand hervor, dass es nicht möglich ist, zu bestimmen, ob in den glasigen Feldspathen das Eisen als Eisenoxyd oder als Eisenoxydul vorhanden ist. Prof. Forchhammer*) giebt zwar an, dass ihm die Zersetzung des Feldspaths durch Wasserdämpfe bei hohem Druck gelungen sei, allein schon Brogniart und Malaguti**), die diesen Versuch wiederholten, gaben an, dass er ihnen nicht gelang, und wollte es mir auch nicht gelingen, Feldspathpulver, welches ich in verschlossenen Glasröhren mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure bei einer Temperatur von 100°, also unter einem nicht unbedeutenden Druck, längere Zeit behandelte, zu zersetzen, in welchem Falle die Bestimmung, ob dieselben Eisenoxydul enthalten, möglich gewesen wäre.

Eine Berechnung für die von mir ausgeführten und einige ältere Analysen auf Eisenoxydul giebt als Mittel ein Sauerstoffverhältniss:

---

*) Ueber die Zusammensetzung der Porcellanerde und ihre Entstehung aus dem Feldspath, von G. Forchhammer. Pogg. Ann. XXXV. 331.

**) Zweite Denkschrift über die Kaoline oder Porcellanerden, über die Natur und den Ursprung derselben, von Alex. Brogniart und Malaguti. Pogg. Ann. LX. 89.

$$1 : 2{,}36 : 9{,}91,$$

oder, in möglichst einfachen Zahlen ausgedrückt:

$$1 : 2{,}33 : 10.$$

welches mit den Resultaten grösstentheils übereinstimmt.

Dieses Verhältniss würde der Formel

$$9(\dot{R}\dddot{S}i) + (\ddot{R}\dddot{S}i_3)$$

entsprechen, also einer Verbindung von zwei neutralen Silicaten.

Gegen die Annahme, welche zu dieser Formel führt, würde jedoch einerseits das für einfache Verbindungen auffallende Zahlenverhältniss 9 : 7, anderseits die mit dem gemeinen Feldspath genau übereinstimmende Krystallform sprechen, doch findet ein ähnlicher Fall bei dem von Prof. Breithaupt*) untersuchten Loxoklas statt, mit dem der glasige Feldspath dann in eine Reihe treten würde, da beide die Krystallform des Feldspaths bei abweichender chemischer Zusammensetzung hätten. Prof. Breithaupt zählt den Loxoklas in Bezug auf chemische Zusammensetzung zum Oligoklas, nimmt man jedoch auch hier das Eisen als Oxydul an, so zeigt eine Vergleichung, dass, wenn man den Loxoklas zu den glasigen Feldspathen zählen würde, die Abweichung der gefundenen Sauerstoffverhältnisse von den berechneten in diesem Falle geringer wäre:

*Sauerstoffverhältnisse des Loxoklas.*

| | Eisenoxyd. | nach der Formel des Oligoklas. | Eisenoxydul. | nach obiger Formel berechn. |
|---|---|---|---|---|
| $SiO_3$ | 33,3 | 32,1 | 33,3 | 34,7 |
| $\ddot{R}$ | 9,5 | 10,7 | 9,3 | 8,2 |
| R | 3,4 | 3,6 | 3,7 | 3,4 |

Auch in Bezug auf das specifische Gewicht verhalten sich beide gleich, denn das des Loxoklas ist = 2,6—2,62, also etwa das Mittel von dem beim glasigen Feldspath sich ergebenden specifischen Gewicht.

Immerhin ist es aber höchst gewagt, auf so geringe Mengen von Substanzen, die in einem Mineralkörper vor-

*) Loxoklas, ein neues Glied des Felsit Genus; von A. Breithaupt. Pogg. Ann. LXVII. 419.

kommen, ein Unterscheidungsmerkmal zu gründen, da wir gar kein Mittel haben, uns der wirklichen Reinheit der untersuchten Krystalle zu versichern, da weder Durchsichtigkeit noch unveränderte Krystallform diese beweisen. Wie viel ein Krystall bei seiner Krystallisation von einem seiner Bestandtheile mehr, als er der stöchiometrischen Formel nach enthalten sollte, aufnehmen kann, ohne die Form zu ändern, hat erst neuerdings eine Untersuchung von J. P. Cooke über die Verbindungen von Zink und Antimon gezeigt*).

Was die von Herrn Prof. Rose**) aufgestellten krystallographischen Unterschiede des glasigen Feldspaths von Adular anbelangt, so hat derselbe selbst später in seinem Lehrbuche der Krystallographie, da die Unterschiede der Winkel beim Adular 118° 50′, und beim glasigen Feldspath 119° 20′ nur sehr klein sind, dieselben als zu gering bezeichnet, um darauf die Aufstellung eines neuen Mineralkörpers zu basiren, so dass sich der einzige messbare Unterschied des glasigen Feldspaths vom Adular auf das specifische Gewicht beschränken würde, welches ich in folgender Tabelle von neun glasigen Feldspathen gebe:

| | *Specifisches Gewicht* |
|---|---|
| des gl. Feldspaths v. Vesuv mit beibrechender Hornblende | = 2,553 †) |
| „ „ „ „ Drachenfels | 2,575 |
| „ „ „ „ Rokeskill | 2,579 |
| „ „ „ „ Epomeo auf Ischia | 2,597 |
| „ „ „ „ Drachenfels | 2,600 |
| „ „ „ „ Arso | 2.601 |
| „ „ „ „ Pappelsberg | 2,616 |
| „ „ „ „ Vesuv mit beibrechendem Augit | 2,618 |
| „ „ „ „ Arso | 2,6509 |

†) Uebereinstimmend mit dem des Adular.

*) *On an apparent perturbation of the Law of definite proportions observed in the compounds of Zinc and Antimony. By Josiah P. Cooke, Ir., Cambridge. New Haven. 1855.* Dies. Journ. LXIV, 90.

**) Pogg. Ann. XV. 193. Ebend. XXVIII. 143.

Hieraus sieht man, dass, wenn auch das specifische Gewicht nicht bei allen glasigen Feldspathen gleichmässig ist, es doch dadurch zum Kennzeichen desselben angenommen werden kann, dass es durchgängig höher als das des Adulars gefunden wurde, mit Ausnahme des einen glasigen Feldspaths vom Vesuv, dessen Analyse Hr. Prof. Rose ausgeführt hat, und in welchem derselbe nur eine Spur Natron gefunden hat, und dessen Zusammensetzung fast mit der für den Adular berechneten übereinstimmt.

Es scheint das höhere specifische Gew. des glasigen Feldspaths durch den Natrongehalt bedingt zu werden, doch zeigt eine Vergleichung, dass es nicht immer mit dem wachsenden Natrongehalt steigt.

Nach allem diesen muss man, so lange die Annahme, dass das Eisen im glasigen Feldspath als Eisenoxydul vorkommt, nicht durch directe Bestimmung desselben, oder auf andere überzeugende Weise als richtig bewiesen werden kann, den glasigen Feldspath nur als eine Varietät des gemeinen Feldspaths ansehen, die sich von demselben nur durch ihr höheres specifisches Gewicht und ihr Vorkommen unterscheidet, und muss bis dahin auch die Aufstellung eines besonderen Namens für den glasigen Feldspath ungerechtfertigt erscheinen.

So lange aber, als noch das alte Sauerstoffverhältniss für die glasigen Feldspathe als richtig angenommen wird, gehören sie zu den Mineralien, in denen sich der Sauerstoff der einatomigen Basen zu dem der dreiatomigen wie 1 : 3 verhält, und wären dann also, wie diese sämmtlichen Mineralien, nach der von Herrn Prof. Sartorius v. Waltershausen in seinem Werke: „Ueber die vulkanischen Gesteine in Island und Sicilien und ihre submarine Umwandlung“ aufgestellten Ansicht ein Gemenge der beiden Endglieder dieser Gruppe, d. h. des Anorthis, der die geringste Menge Kieselsäure, und des Krablit*), der die grösste Menge Kieselsäure enthält.

*) Wie Herr Prof. Bunsen (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX. 90.) anführt, ist jedoch der Krablit keine einfache Mineralsubstanz,

Es ist dies eine ähnliche Annahme, wie sie Hr. Prof. Bunsen*) über die Zusammensetzung der Laven**) aufgestellt hat, die nach seiner Ansicht, in gewissen Gegenden wenigstens, durch Vermengung von Pyroxengestein mit Trachyt entstanden sind.

Während jedoch Herr Prof. Bunsen nur die Gebirgsmassen ohne Rücksicht auf die einzelnen darin enthaltenen krystallisirten Mineralien untersuchte, und so deren Durchschnittszusammensetzung in Rechnung gebracht hat, und nicht nur fand, dass die gefundene Zusammensetzung der aus dem Kieselsäuregehalt berechneten entsprach, sondern auch, dass man bei den Laven eine allmähliche Mengung der beiden Bestandtheile stufenweise verfolgen konnte, fehlen der Behauptung des Herrn Prof. Sartorius diese beiden Hauptkriterien der Richtigkeit.

Dass, wenn sich zwei Glieder $1 : 3 : x$ und $1 : 3 : y$ zu einem dritten Gliede in irgend einem Verhältniss vereinigen, und zwar so, dass die Vereinigung von $x$ und $y$ $z$ giebt, das neue Glied $1 : 3 : z$ sein wird, bedarf keines Beweises, und es würde sich nur fragen, entsprechen die einzelnen Bestandtheile, aus denen die Factoren 1 und 3 in dem neuen Gliede bestehen, denen der gegebenen Glieder in demselben Verhältnisse, in welchem $z$ aus der Mengung von $x$ und $y$ entstanden ist.

Hier aber scheitert jeder Versuch, diese einzelnen Werthe der Factoren auch nur in eine annähernde Uebereinstimmung des gefundenen mit dem berechneten Werthe zu bringen. Es müssten, um von den in der vorhergehenden Abhandlung angeführten Mineralien zu sprechen,

---

sondern ein Gemenge von Quarz- und Orthoklaskrystallen. Es hat dies jedoch auf die Theorie des Herrn Prof. Sartorius keinen Einfluss, denn statt des Krablits, der also aus der Reihe ausscheidet, kann man eben so gut das nächststehende Mineral der Reihe, Albit, als Endglied annehmen, und die Rechnung danach modificiren.

*) Process der vulkanischen Gesteinbildung Islands von Prof. Bunsen. Pogg. Ann. LXXXIII. 197.

**) Der Ausdruck Lava ist allgemein für die aus dem feuerflüssigen Zustande in den festen übergegangenen Mineralien gebraucht.

sämmtliche Feldspathe, deren Kieselsäuregehalt zwischen 65 und 67 p. C. schwankt, eine annähernd wenigstens übereinstimmende Zusammensetzung haben, was sich bei einer Vergleichung als keineswegs richtig herausstellt, es schwankt nämlich:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| KO | von | 7,66 | bis | 12,84 |
| NaO | „ | 0,43 | „ | 6,08 |
| CaO | „ | 0,35 | „ | 2,779 |
| MgO | „ | 0,147 | „ | 1,43 |
| $Fe_2O_3$ | „ | 0,52 | „ | 2,836 |
| $Al_2O_3$ | „ | 15,882 | „ | 18,78 |

Eine Vergleichung der von Herrn Prof. Sartorius angeführten 100 Analysen von Mineralien, die zu dieser Gruppe gehören, zeigt, dass diese Differenzen nicht nur in den von mir ausgeführten Analysen, sondern in allen übrigen gleichfalls hervortreten, so z. B.

| | $SiO_2$ | $Fe_2O_3$ | CaO | |
|---|---|---|---|---|
| Labrador v. Noto | 51,182 | 3,276 | 11,844 | |
| Labrador v. Ruhrgarden | 52,148 | 1,285 | 9,145 | |
| Labrador v. Pisoje | 56,72 | — | 9,38 | |
| Eisspath v. M. Somma | 56,767 | 0,561 | 1,406 | u. a. m. |

Herr Prof. Sartorius sucht sich über diese Schwierigkeit hinwegzuhelfen, indem er eine Normalzusammensetzung eines reinen Thonerde-Kalk Anorthits und eines Thonerde-Kalk Krablits annimmt, und aus diesen beiden die einzelnen Combinationen bildet, in denen der Kalk durch Kali, Natron und Magnesia, und Thonerde durch Eisenoxyd theilweise vertreten wird.

Bei dieser Annahme kommt man aber auf das oben Gesagte zurück, dass bei diesen Combinationen das Hauptverhältniss 1 : 3 stets übereinstimmen muss, und wenn man also die einzelnen Factoren als willkürlich annimmt, dadurch natürlich die gewünschten Verbindungen entstehen müssen, ohne dass man dadurch dem Beweise der Richtigkeit der aufgestellten Hypothese näher kommt.

Was nun den zweiten Anhaltspunkt, das schrittweise Fortschreiten der einzelnen Verbindungen von einem Endpunkt der Kette zum andern in den Fundorten betrifft, so findet sich hier gleichfalls kein Anhalt, indem diese Mine-

ralien krystallisirt in den älteren und neueren vulkanischen Gebirgsmassen vorkommen, und aus diesen, je nach den Verhältnissen, unter denen die flüssige Masse erkaltete, in besonderen Verbindungen herauskrystallisirt sind.

Ein Punkt, der bei der von Herrn Prof. Bunsen aufgestellten Theorie über die Zusammensetzung der Laven ganz fortfällt, ist aber bei der Theorie von den Feldspathverbindungen sehr zu beachten; da man nämlich hier nicht mit amorphen Gebirgsmassen, sondern mit krystallisirten Mineralien zu thun hat, so ist bei der Beweisführung für die Richtigkeit der Hypothese die Krystallform der einzelnen Mineralien sehr in Betracht zu ziehen.

Die zu dieser Reihe gehörigen Mineralien gehören verschiedenen Krystallsystemen, theils dem monoklinoëdrischen, theils dem triklinoëdrischen System an. Das eine Endglied, der Anorthit, ist triklinoëdrisch, von dem andern, dem Krablit*), dessen Krystallform schwierig zu bestimmen ist, behauptet Herr Prof. Sartorius mit grosser Wahrscheinlichkeit dasselbe. Entständen nun aus diesen beiden Gliedern durch Vermischung nur Mineralien derselben Krystallform, so würde sich diese Bildung allerdings erklären lassen, indess müsste man das bis jetzt bekannte Gesetz des Isomorphismus einzelner Basen auf ganze Salzgruppen ausdehnen, wie dies Herr Prof. Sartorius thut, oder man müsste den Isomorphismus der verschiedenartigsten Verbindungen annehmen, so dass z. B. Kieselsäure und Kali oder Thonerde isomorph sein würden, welche Ansicht schon früher Herr Prof. R. Rose als unwahrscheinlich verworfen hat. Aber eine Anzahl Glieder der Feldspathreihe gehören dem monoklinoëdrischen System an, und bei diesem würde auch diese Erklärung nicht ausreichen, sondern man müsste, um diese Formen zu erklären, jenes Gesetz vom Gruppen-Isomorphismus geradezu wieder umstossen.

*) Siehe darüber die Anmerkung Seite 106; es würde alsdann an seine Stelle der gleichfalls dem triklinoëdrischen System angehörige Albit treten.

Man stösst also bei der Erklärung der Krystallformen der Feldspathreihe auf noch grössere Schwierigkeiten, als bei der Erklärung der chemischen Zusammensetzung, wo wenigstens die Substitution gleichartiger Basen ein Mittel bietet, die Möglichkeit der Richtigkeit der von Herrn Prof. Sartorius aufgestellten Hypothese zu beweisen, so dass, wenn auch durch Herrn Prof. Sartorius die bei vielen Verbindungen auftretenden irrationalen Werthe des Kieselsäure-Atoms erklärt werden, obgleich in seinem einen Endglied, Krablit, dieses Atom (1 : 3 : 22,7) gleichfalls irrational ist, doch die einfachen Gründe, die in chemischer und krystallographischer Hinsicht gegen diese Theorie sprechen, eine allgemeine Annahme derselben höchst zweifelhaft machen.

---

## XV.

## Ueber den dichten Borazit von Stasfurt.

Von

**G. Rose.**

(Ber. d. Berl. Akad.)

Im Jahre 1846 wurden aus dem Bohrloche von Stasfurt*), als man in einer Tiefe von 797 Fuss zu einem schon sehr mit Steinsalz gemengten Anhydrit, der das Liegende eines 147 Fuss mächtigen, festen, steinsalzfreien Anhydrits bildete, gekommen war, grössere und kleinere Stücke einer Substanz herausgezogen, die im Ganzen Aehnlichkeit mit einem weissen dichten Kalkstein hatte, aber von Karsten für wasserfreie borsaure Talkerde erkannt wurde. Nach der Analyse, die er in der Sitzung vom 7. Januar 1847 der Akademie mittheilte**), enthielt dieselbe:

---

*) Stasfurt liegt an der Bode, 5 Meilen südlich von Magdeburg.

**) Monatsber. d. Akad. v. 1847, S. 19.

| | |
|---|---|
| Talkerde | 29,48 |
| Borsäure | 69,49 |
| Kohlens. Eisenoxydul mit Spuren v. kohlens. Manganoxydul und von Eisenoxydhydrat | 1,03 |
| | 100,00 |

Karsten fand ferner ihr spec. Gewicht zu 2,9134 und ihre Härte zwischen 4 und 5. In verdünnter Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure löste sie sich leicht, und in concentrirter Flusssäure ohne alle Entwickelung von Wärme auf.

Der krystallisirte Borazit von Lüneburg, wenn man annimmt, dass er eine Verbindung von 3 Atomen Talkerde und 4 Atomen Borsäure ($\dot{Mg}_3\ddot{\ddot{B}}_4$) ist, besteht aus:

| | |
|---|---|
| Talkerde | 30,76 |
| Borsäure | 69,20 |

er hat nach Rammelsberg ein spec. Gewicht 2,955. Diese Zahlen weichen so wenig von den von Karsten gefundenen ab, dass letzterer hierdurch sich bewogen fand, das Mineral von Stasfurt auch für Borazit und also für eine dichte Abänderung desselben zú halten.

Später fand Prof. Karsten (der Sohn)*), dass wenn man fein zerriebene Theilchen des Minerals von Stasfurt auf einer Metallplatte über der Spirituslampe erwärmt, sich allerhand Bewegungen bemerklich machen, die Theilchen sich von einander schieben und zusammenballen, sich anziehen und abstossen, und sich völlig auf dieselbe Weise wie gepulverte Borazitkrystalle verhalten; er sah daher darin noch einen Grund mehr, das Mineral von Stasfurt für Borazit zu halten. Dafür erklärt sich endlich auch Volger in seiner neuern Schrift über den Borazit**), indem er noch die Schwierigkeit, die für die Identitätsannahme des Stasfurter Minerals mit dem Borazit in der bei weitem leichtern Auflöslichkeit des erstern in Chlorwasserstoffsäure liegen könnte, durch die Annahme zu heben sucht, dass sie durch die grosse Feinheit seiner krystallinischen Theilchen hervorgebracht sei. Die Meinung, dass das Stasfurter Mineral Borazit sei, fand nirgends Widerspruch.

---

*) Pogg. Ann. 1847. Bd. LXXI, S. 243.

**) Versuch einer Monographie des Borazits. Hannover 1856, S. 84.

Indessen lassen sich doch gegen diese Meinung rech wichtige Einwendungen machen. Schabt man von de leicht zerreiblichen Stasfurter Mineral mit dem Mess einige kleine Theile ab, und betrachtet sie unter dem M kroskop, so erscheinen dieselben keineswegs structurl und ohne das geringste krystallinische Gefüge, wie Pr Karsten bei Beschreibung seiner elektrischen Versuch erwähnt, sondern als ein Aggregat von lauter prismatisch Krystallen von verschiedener Grösse, die bei 360maliger Vergrösserung eine scheinbare Grösse eines Körpers v 1 bis 3 Linien in deutlicher Sehweite haben. Endkryst lisation ist bei ihnen nicht wahrzunehmen; indessen habe doch Krystalle, welche zum regulären Krystallisation system gehören, ein solches Ansehen nie, die kleine Krystalle von Stasfurt können daher nicht zum regulär Systeme gehören.

Hierzu kommen noch die andern Unterschiede. D borsaure Talkerde von Stasfurt löst sich zerrieben in con centrirter Chlorwasserstoffsäure bei Erwärmung mit de Spirituslampe fast augenblicklich auf*) und aus der erkal teten Auflösung scheidet sich nach einiger Zeit Borsäure Hydrat als ein weisser krystallinischer Niederschlag aus bei welchem man die Form der einzelnen Krystalle (di sechsseitigen Tafeln) bei schwacher (95maliger) Vergrös serung sehr gut erkennen kann. Sehr fein zerriebener durchsichtiger Borazit von Lüneburg löste sich, in den selben Chlorwasserstoffsäure viel längere Zeit gekocht gar nicht auf, es schied sich beim Erkalten der Auflösung keine Borsäure aus und die Chlorwasserstoffsäure enthielt auch keine Talkerde.

Vor dem Löthrohr schmilzt das Mineral von Stasfurt viel leichter als der durchsichtige Borazit. Man kann von ersterem ein kleines Stück auf der Kohle zur Kugel schmelzen, was mit dem Borazit nicht angeht; man muss bei diesem einen starken Luftstrom anwenden, und dabei das Stück mit der Platinzange halten, wobei man es dann

*) Nach einer spätern Mittheilung von Hrn. Rammelsberg ist sie sogar schon etwas in reinem Wasser löslich.

an den Rändern zum Schmelzen bringt. Sonst sind die Erscheinungen dieselben. Beim Erkalten der geschmolzenen Kugel treten aus der Oberfläche eine Menge kleiner Blasen hervor, und die Oberfläche bedeckt sich mit feinen prismatischen Krystallen, die unter der Lupe ganz deutlich sind.

Im Kolben vor dem Löthrohr erhitzt, geben sowohl das Stasfurter Mineral als der Borazit ein geringes weisses Sublimat, was sich beim Borazit nirgends erwähnt findet. Es besteht wohl offenbar nur aus Borsäure, und erscheint unter dem Mikroskop bei 90maliger Vergrösserung aus kleinen quadratischen Tafeln bestehend. Zuweilen decrepitirt das Stasfurter Mineral und giebt dann im Kolben erhitzt viel Wasser; in diesem Fall ist ihm aber eine wasserhaltige Chlorverbindung, die auch in grössern Massen mit ihm zusammen vorkommt, in geringer Menge beigemengt.

Das spec. Gewicht des Stasfurter Minerals, welches nach der Angabe von Karsten 2,9134 beträgt, ist zwar nicht viel von dem des Borazits, 2,955, indessen doch immer etwas verschieden.

Hiernach erscheint doch das Stasfurter Mineral durch so wesentliche Eigenschaften von dem Borazite geschieden, dass man es für ein besonderes Mineral anzusehen und demnach mit einem besondern Namen zu bezeichnen hat. Der Verf. schlägt dazu nach seinem Fundorte den Namen Stasfurtit vor. Bestätigt sich die gleiche Zusammensetzung, die es nach der Analyse von Karsten mit dem Borazit hat, so wäre es mit diesem heteromorph, und man könnte vielleicht auf diese Weise eine Erscheinung beim Borazite erklären, die bisher etwas sehr Räthselhaftes hatte, dass er nämlich häufig undurchsichtig ist, und dann aus fasrigen Theilen zusammengesetzt erscheint, die auf den Krystallflächen, und namentlich den Dodekaëder- und den Hexaëderflächen senkrecht stehen. Man könnte nun annehmen, dass diese Krystalle Pseudomorphosen nach Stasfurtit wären, dessen fasrige Individuen auf den Krystallflächen senkrecht stehen, wie dies öfter bei Pseudomorphosen vorkommt, wie z. B. bei dem geschmolzenen Zucker, wenn

er undurchsichtig geworden ist, oder bei den Pseudomorphosen von Göthit nach Eisenkies*).

Volger, der in seinem angeführten Werke die Borazite mit fasriger Structur ausführlich bespricht, erklärt dieselben auch für Pseudomorphosen, ist aber der Meinung, dass die fasrigen Individuen ein neues Mineral von verschiedener Zusammensetzung mit dem Borazite sind, das er Parasit nennt. Indessen ist doch der Unterschied in der Zusammensetzung der undurchsichtigen Borazite mit fasriger Structur und der durchsichtigen unveränderten nach den Analysen sowohl von Rammelsberg als von Weber zu gering, um die erstern, wenn man auch berücksichtigt, dass sie gewöhnlich nur zum Theil umgeändert sind, für ein in der Zusammensetzung von dem durchsichtigen Borazite verschiedenes Mineral zu halten.

Sind aber die Borazite mit fasriger Structur als in eine heteromorphe Substanz und zwar in Stasfurtit verändert anzusehen, so müssen sie in diesem Falle in Chlorwasserstoffsäure leicht auflöslich und vor dem Löthrohr auf der Kohle schmelzbar sein. Das letztere ist augenscheinlich der Fall, das erstere bewährte sich durch den Versuch aber nur zum Theil, denn als der Verf. einige fasrige Borazitkrystalle fein zerrieben in einem Reagenzglase mit derselben Chlorwasserstoffsäure, mit welcher er die durchsichtigen Krystalle behandelt hatte, kochte, schien sich erst nichts aufzulösen, als er aber das Reagenzglas nach einiger Zeit betrachtete, fand er, dass sich nun auf der ungelöst gebliebenen Masse doch eine nicht unbedeutende Menge Borsäurehydrat abgesetzt hatte, es war also doch ein Theil der fasrigen Krystalle durch die Chlorwasserstoffsäure zersetzt worden. Es ist möglich und sogar wahrscheinlich, dass der Grund, weshalb sich nicht Alles aufgelöst hatte, darin lag, dass die angewandten Borazitkrystalle nur zum Theil in Stasfurtit umgeändert waren, indessen bedarf die Sache doch noch weiterer Untersuchung.

---

*) Vergl. Pogg. Ann. Bd. XXVIII, S. 577.

In dem grossen Schachte, welchen man jetzt in Stasfurt abtäuft, ist man nun schon bis zu dem Stasfurtit gekommen. Hr. Apotheker Tuchen in Stasfurt hat meinem Bruder schon mehrere Stücke desselben, so wie auch Proben von den übrigen ihn begleitenden merkwürdigen Mineralien gesandt. Mein Bruder wird die Analyse des Stasfurtits wiederholen und darüber entscheiden, ob er dieselbe Zusammensetzung hat, als der Borazit. Vielleicht wird man nun noch Stücke von Stasfurtit antreffen, in welchen derselbe deutlicher krystallisirt ist, so dass man etwas Genaueres über seine Krystallform wird bestimmen können.

---

# XVI.

# Ueber das Atomgewicht des Antimons.

Von

Dr. **R. Schneider.**

(A. d. Ber. d. Berl. Akademie.)

Das Aequivalent des Antimons ist im Jahre 1818 von Berzelius bestimmt worden und zwar auf die Weise, dass eine gewogene Menge reinen Antimons durch Oxydation vermittelst Salpetersäure, Abdampfen und Glühen des Rückstandes in antimonsaures Antimonoxyd verwandelt wurde. Dabei fand sich, dass 100 Theile Antimon 124,8 Theile antimonsaures Antimonoxyd gaben, woraus das Aequivalent des Antimons zu 1612,9 berechnet wurde.

Da es mir nicht ausgemacht zu sein schien, dass das antimonsaure Antimonoxyd, ohne einen Verlust an Sauerstoff zu erfahren, längere Zeit einer hohen Temperatur ausgesetzt werden kann und da überhaupt die Darstellung reiner Antimonpräparate von so einfacher Zusammensetzung, wie sie für den vorliegenden Zweck erforderlich war, mit sehr grossen Schwierigkeiten verbunden ist, so

habe ich mich bei der vorliegenden Aequivalentbestimmung einer natürlichen Antimonverbindung bedient, nämlich eines Antimonglanzes von Arnsberg. Derselbe ist ausgezeichnet durch einen Grad von Reinheit, wie er bei natürlichen Verbindungen nur selten angetroffen wird. Er enthält nichts Fremdartiges, ausser als Gangart etwas Quarz (im Durchschnitt $^1/_2$ p. C.), der zwar auf mechanischem Wege nicht vollständig beseitigt werden konnte, dessen Menge sich indess in jedem einzelnen Versuche mit Genauigkeit bestimmen liess. Von den Metallen, die das natürliche Schwefelantimon häufiger begleiten, wie Arsenik, Blei, Kupfer und Eisen, ist keins in nachweisbarer Menge darin enthalten.

Die Reduction dieses Antimonglanzes im reinen Wasserstoffstrome ist als Basis für die Aequivalentbestimmung benutzt worden. Es lässt sich diese Reduction mit Sicherheit ausführen unter der Temperatur, bei welcher Schwefelantimon verflüchtigt wird. Dabei ist allerdings Voraussetzung, dass der Wasserstoffstrom nicht übermässig beschleunigt wird, denn obgleich bei meinen Versuchen auf die Reduction von je 1 Grm. Schwefelantimon etwa 1 Stunde Zeit verwendet wurde, fand sich doch in den Vorlagen, durch die das entweichende Schwefelwasserstoffgas geleitet wurde, eine Spur von Schwefelantimon (im höchsten Falle 0,00125 Grm.). — Ein Verlust an Antimon durch Entweichen von Antimonwasserstoff findet bei der Reduction, wie ich mich überzeugt habe, nicht statt: — das aus dem Apparate austretende Gas, nachdem es durch Berührung mit Aetzammoniak und Bleizuckerlösung von Schwefelwasserstoff vollständig befreit worden war, gab beim mehrstündigen Hindurchleiten durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd darin nicht die geringste Trübung.

Wie leicht und bequem nun aber auch die Reduction des Schwefelantimons bis gegen das Ende von Statten geht, so ist es doch ausserordentlich schwierig, dem Antimon die letzten Spuren von Schwefel durch Erhitzen im Wasserstoffstrome zu entziehen; dieselben werden mit so grosser Hartnäckigkeit zurückgehalten, dass selbst nach

stundenlangem Erhitzen, wobei stets eine äusserst schwache Schwefelwasserstoff-Entwicklung beobachtet wird, kaum eine bemerkbare Gewichtsabnahme stattfindet. Ich habe es deshalb vorgezogen, diesen zurückgehaltenen Schwefel auf andere Weise zu bestimmen. Das metallische Antimon wurde in Königswasser aufgelöst, -- (der hierbei ungelöst bleibende Quarz wurde abfiltrirt und gewogen), — die Auflösung im Wasserbade zur Trockne verdampft und darin bis zur Vertreibung der grössten Menge freier Säure erwärmt. Der Rückstand wurde darauf mit heissem Wasser übergossen, mit reinem kohlensauren Natron übersättigt, längere Zeit damit digerirt, das ausgeschiedene Antimonoxyd abfiltrirt und aus dem durch Salzsäure sauer gemachten Filtrate durch salpetersaure Baryterde die Schwefelsäure gefällt. Aus dem Gewichte des schwefelsauren Baryts ergab sich die vom Antimon zurückgehaltene Schwefelmenge.

In sechs Versuchen, die ich bis jetzt ausgeführt habe und in denen das Schwefelantimon in Quantitäten von 8 bis 10,5 Grm. angewandt wurde, hat sich die Zusammensetzung desselben ergeben zu:

71,427—71,519 p. C. Antimon und
28,573—28,481 „ Schwefel,

im Mittel zu:

71,469 p. C. Antimon und 28,531 p. C. Schwefel.

Es berechnet sich hieraus das Aequivalent des Antimons fast genau zu 1503; dasselbe liegt demnach um mehr denn 100 Ganze niedriger, als es bisher angenommen wurde.

Es verdient bemerkt zu werden, dass das arithmetische Mittel aus diesem neuen Antimon-Aequivalente und dem des Phosphors (387,5 nach Schrötter) eine Zahl ist (945), die dem Aequivalent des Arseniks (937,5 nach Pelouze) sehr nahe liegt, so dass sich zwischen diesen drei Aequivalenten eine ähnliche Beziehung herauszustellen scheint, wie sie z. B. zwischen denen des Chlors, Broms und Jods oder denen des Calciums, Strontiums und Baryums stattfindet.

# XVII.

# Ueber das Verhalten des Schwefelquecksilbers zu den Verbindungen der alkalischen Metalle.

Von

Dr. **R. Weber.**

(Ber. d. Berl. Akademie.)

Wenn man aus der Lösung eines Quecksilbersalzes vermittelst Schwefelammonium Schwefelquecksilber fällt, hierbei einen Ueberschuss des Fällungsmittels anwendet, und darauf eine Lösung von Kali- oder Natronhydrat zusetzt, so löst sich der Niederschlag auf und man erhält eine farblose Lösung. Wird diese Lösung eingedampft, so findet eine starke Entwicklung von Ammoniak statt, es bildet sich bei einem gewissen Concentrationsgrade eine Krystallhaut und nach dem Erkalten der Flüssigkeit haben sich Krystalle ausgeschieden, die aus Chlorkalium oder Chlornatrium bestehen, wenn man zur Fällung des Schwefelquecksilbers eine Quecksilberchloridlösung angewandt hat. Werden diese Krystalle von der Mutterlauge getrennt und wird letztere dann noch weiter durch Eindampfen concentrirt, so zeigt sich aufs Neue eine Krystallhaut und nach dem Erkalten hat sich ein dichtes Haufwerk von langen haarförmigen seidenglänzenden Nadeln gebildet. Wird die Mutterlauge durch Abtröpfeln auf einen mit einem Glasstab verschlossenen Trichter getrennt, und werden die Krystallnadeln darauf, um sie zu trocknen, zwischen Fliesspapier gepresst, so wird dieses von der Mutterlauge intensiv schwarz gefärbt. Durch wiederholtes Pressen zwischen neuem Papier erhält man endlich das Salz im trocknen Zustande und von rein weisser Farbe.

Das auf diese Weise erhaltene Salz reagirt stark alkalisch; mit Wasser in Berührung gebracht zersetzt es sich sogleich, es scheidet sich schwarzes Schwefelqueck-

silber ab, und die davon getrennte Flüssigkeit enthält ausser Schwefelkalium noch freies Alkali.

Das trockne Salz in einem Reagircylinder erhitzt giebt zuerst eine grosse Menge Wasser ab, beim stärkeren Erhitzen schmilzt es zu einer rothen Flüssigkeit und an den kälteren Theilen des Glases setzen sich Quecksilberkugeln an; es sublimirt aber dabei kein Zinnober.

Das zwischen Papier getrocknete Salz enthält noch eine geringe Menge von Chlorkalium und Chlorammonium; um diese zu entfernen, muss man das Salz noch einmal in Kalihydrat lösen und die Lösung zur Krystallisation eindampfen. Nachdem man die Mutterlauge hat abtröpfeln lassen und das Salz wiederum durch Pressen zwischen Fliesspapier getrocknet hat, bis dasselbe nicht mehr benetzt wird, muss das Salz sorgfältig vor dem Einfluss der Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft geschützt werden, denn es zieht mit ausserordentlicher Begierde Wasser aus der Luft an, zerfliesst und zersetzt sich dabei unter Abscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber.

Das durch Umkrystallisation erhaltene Kalisalz besteht aus:

| | | At. |
|---|---|---|
| HgS = | 46,28 p. C. | 1 |
| KS = | 24,18 „ | 1 |
| KO = | 7,53 „ | 2/5 |
| HO = | 22,01 „ | 6 |
| | 100,00 | |

Das vermittelst Natronhydrat dargestellte und gereinigte Salz besteht aus:

| | | At. |
|---|---|---|
| HgS = | 47,70 p. C. | 1 |
| NaS = | 16,08 „ | 1 |
| NaO = | 7,37 „ | 1/2 |
| HO = | 28,85 „ | 8 |
| | 100,00 | |

Das Schwefelquecksilber bildet also mit dem Einfach-Schwefelkalium und dem Einfach-Schwefelnatrium ein Schwefelsalz, das aber sowohl in der Lösung als auch in fester Gestalt nur bei Gegenwart von freiem Alkali bestehen kann. Versucht man dem Salze das freie Alkali

zu entziehen, so zersetzt es sich augenblicklich in schwarzes Schwefelquecksilber, das sich abscheidet, und in Schwefelkalium, das in der Lösung bleibt.

Die Menge des freien Alkalis steht in keinem bestimmten Verhältnisse zum Schwefelsalze. Das Salz kann nur durch Pressen zwischen Papier im trocknen Zustande erhalten werden, und hierbei ist die Menge des freien Alkalis, die dem Salze entzogen wird, veränderlich, es ist aber nicht möglich, auf diese Weise alles freie Alkali fortzunehmen. Setzt man das Pressen zwischen Papier sehr lange Zeit fort, so tritt endlich hierbei schon eine Zersetzung des Salzes ein, indem schwarzes Schwefelquecksilber sich abscheidet.

Das weisse, in Nadeln krystallisirte Schwefelsalz löst sich in einer sehr geringen Menge Kalihydrat auf, die Lösung kann dann mit Wasser verdünnt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Vermehrt man aber die Menge des hinzugesetzten Wassers, so wirkt dieses zu verdünnend auf das vorhandene freie Alkali, ohne welches das Schwefelsalz nicht existiren kann, und die Flüssigkeit färbt sich schwarz durch Abscheidung von Schwefelquecksilber. Ganz in derselben Weise ist auch die Wirkung des Alkohols.

Hat man das Salz in einer geringen Menge Kalihydrat gelöst und die Lösung mit wenigem Wasser verdünnt, so zeigt sie folgende Erscheinungen: Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium geben sogleich einen Niederschlag von Schwefelquecksilber. Setzt man etwas gepulverten Schwefel zur Lösung und erwärmt gelinde, so findet eine Ausscheidung von Schwefelquecksilber statt, Es wird hierbei das freie Alkali in Schwefelkalium verwandelt, und so wie dasselbe im Ueberschuss vorhanden ist, tritt die Zersetzung des Schwefelsalzes unter Abscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber ein. Die Lösung des Schwefelsalzes kann ferner mit den Lösungen aller neutralen alkalischen Salze versetzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden; bringt man aber diese in einem sehr grossen Ueberschusse hinzu, so wirken sie als Verdünnungsmittel auf das freie Alkali, und die Zersetzung

findet dann statt. Versetzt man aber die concentrirte Lösung des Schwefelsalzes mit einer Lösung von Borax, von zweifach-kohlensaurem Alkali oder mit der Lösung des gewöhnlich phosphorsauren Natrons ($\dot{N}a_2\dot{H}\ddot{\dot{P}}$) + 24$\dot{H}$, so wird sogleich schwarzes Schwefelquecksilber abgeschieden.

Das Schwefelsalz kann auch noch auf andere Weise, als die oben angegebene, dargestellt werden. Fällt man aus einer Quecksilberchloridlösung durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas Schwefelquecksilber, trennt dieses von der sauren Flüssigkeit, wäscht es hierauf mit Wasser, übergiesst es mit einer Lösung von Kali- oder Natronhydrat und leitet dann einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurch, indem man durch öfteres Umrühren das Schwefelquecksilber in Suspension erhält, so löst sich dieses in kurzer Zeit vollständig auf. So wie die Lösung erfolgt ist, darf man das Schwefelwasserstoffgas nicht länger hindurchstreichen lassen, denn sobald das freie Alkali anfängt, von dem Schwefelwasserstoffgase gesättigt zu werden, scheidet sich die ganze Menge des aufgelöst gewesenen Schwefelquecksilbers wieder ab. Es ist dies einer der deutlichsten Beweise, dass das Schwefelsalz ohne Gegenwart von freiem Alkali nicht existiren kann. Dampft man die Lösung ein, so erhält man das in weissen Nadeln krystallisirte Salz. Es bildet sich ferner noch, wenn man Zinnober oder schwarzes Schwefelquecksilber in einem Porcellantiegel mit ungefähr einem dem im Schwefelquecksilber enthaltenen gleichen Aequivalent Schwefel mengt und darauf mit einem Ueberschuss von festem Kalihydrat bis zum Schmelzen erhitzt. Nach dem Erkalten erhält man durch Behandlung der Masse mit Wasser eine vollkommen klare Auflösung, die gleichfalls zur Krystallisation eingedampft werden kann.

Es sind also nur die einfachen Schwefelverbindungen des Kaliums und Natriums, die bei Gegenwart von freiem Alkali in Stande sind, mit dem Schwefelquecksilber ein Schwefelsalz zu bilden.

Brunner*), hat bereits vor 26 Jahren die Bildung desselben Salzes bei der Bereitung des Zinnobers auf nassem Wege wahrgenommen, wenn derselbe nach Kirchhoff's Vorschrift aus 300 Theilen Quecksilber, 68 Schwefel und 160 Kali dargestellt wird. Brunner giebt an, dass bei diesem Verhältniss die Menge des Alkalis zu gross sei und Veranlassung zur Bildung dieses Schwefelsalzes gebe. Die erhaltene Ausbeute des Zinnobers falle dabei nur sehr gering aus, weil eine bedeutende Menge von Schwefelquecksilber durch das gebildete Einfach-Schwefelkalium in Lösung erhalten werde. Nach Brunner besteht das Salz nur aus $KS + HgS + 5\dot{H}$. Er hat versucht, diese Verbindung auf andere Weise noch darzustellen, indem er Zinnober mit unterschwefligsaurem Kali und Schwefelkalium behandelte; es ist ihm aber nicht gelungen, sie auf diesem Wege zu erhalten.

---

# XVIII.

# Notizen.

### 1) *Material zu Capellen (scorifiers).*

Um ein der Einwirkung der Bleiglätte bei Münzproben besser widerstehendes Material zu den Capellen ausfindig zu machen, hat B. Hambly (*Chem. Gaz.* No. 321, pag. 97) eine Reihe Versuche mit feuerfestem Thon, Sand, Hämatit und Chinathon gemacht. Das Resultat derselben ist:

Wenn zu dem feuerbeständigen Thon von Glascote 20 p. C. feiner Sand genommen wird, so erhält man die besten Capellen, sie sind hart, glatt, dicht und widerstehen der Zerstörung durch Bleiglätte am besten.

Gemenge von Hämatit mit feuerbeständigem Thon giebt dichte, glatte und in der Hitze nicht reissende be-

---

*) Pogg. Ann. Bd. XV, S. 593.

ändige Capellen, die zum Rösten gut sind, aber von Bleiglätte stark angegriffen werden.

Ein Zusatz von 20—25 p. C. Chinathon zu dem feuerbeständigen Glascote-Thon giebt dichte, glatte und der Bleiglätte mehr widerstehende Gefässe.

Chinathon und Sand oder ein Gemenge beider mit feuerbeständigem Thon ist zu verwerfen, denn die Capellen reissen im Ofen.

Die Freiberger Capellen, welche der Verf. prüfte, werden leicht von Bleiglätte angegriffen.

Die Analysen des feuerbeständigen Thons von Glascote und des Chinathons, bei 100° getrocknet, gaben folgendes Resultat:

*Glascote-Thon.*

| | Spiller. | Hambly. |
|---|---|---|
| Si | 50,68 | 49,40 |
| Al | 32,59 | 32,80 |
| Fe | 3,17 | 3,48 |
| Mn | Spuren | |
| Ca | 0,36 | 0,46 |
| Mg | 0,44 | 0,42 |
| K (mit Spuren Na) | 2,32 | 2,24 |
| H (in Verbindung) | 9,69 | 9,84 |
| P u. organ. Subst. | Spuren | |
| | 90,25 | 98,64 |

*Chinathon.*

| | Spiller. | Hambly. |
|---|---|---|
| Si | 74,44 | 73,70 |
| Al | 19,04 | 19,68 |
| Fe | 0,61 | 0,71 |
| Mn | Spuren | Spuren |
| Ca | 0,45 | 0,50 |
| Mg | 0,27 | 0,34 |
| K (mit Spuren Na) | 2,07 | 2,40 |
| H (in Verbindung) | 3,71 | 3,77 |
| H (hygroskop.) | 0,81 | 0,73 |
| | 101,40 | 101,83 |

2) *Analyse der Braunkohle von Cludinico in Krain.*

Diese Kohle liegt nach Fr. Filipuzzi (Ber. d. Wiener Akad. 12. Juli 1855) zwischen Ovaro und Cludinico in einem grauen Sandstein, einer Abtheilung des bunten Sandsteins (Werfener Schiefer). Darüber liegen mächtige Schichten von buntem Sandstein, die bei Amboluzza, Cludinico und Entromarsa von Guttensteiner Kalk überlagert sind.

Die fragliche Kohle ist sehr dicht und hart, schwarzbraun, von flach-muschligem Bruch und ähnelt der Steinkohle sowohl in ihrem Aeussern als auch in ihrer chemischen Zusammensetzung. Ihr spec. Gewicht ist = 1,58 bei +15° C. Sie hinterliess 79,52 p. C. Coaks (der Verf. hat nicht angegeben, in welchen Gefässen und in welcher Hitze er arbeitete) und 14,210 p. C. Asche.

Die Zusammensetzung der Kohle war:

| | |
|---|---|
| C | 76,110 |
| H | 3,904 |
| N | 0,028 |
| O | 2,979 |
| $\dot{S}i$ | 4,522 |
| $FeS_2$ | 8,310 |
| $\ddot{A}l$ | 0,987 |
| $\dot{C}a\,\ddot{S}$ | 2,148 |
| $\dot{M}g\dot{C}$ | 0,691 |
| Alkali | 0,321 |

Nach Abzug der Asche und des Schwefeleisens:

| | |
|---|---|
| C | 91,68 |
| H | 4,70 |
| N | 0,03 |
| O | 3,59 |

---

3) *Ein neuer Stoff im Hundeharn.*

Aus dem mit 3—4 p. C. Salzsäure (dem Volum nach) versetzten Harn von Hunden, die nur mit Fleisch gefüttert werden, scheidet sich nach C. Eckhard (Ann. der

Chem. u. Pharm. XCVII, 358) ein krystallinischer Körper aus in Gestalt der Leucinkugeln. Er ist weiss, fettig anzufühlen, schmilzt, verbrennt ohne Asche und löst sich in Salz-, Salpeter- und Essigsäure, leicht in Alkalien- und Kalkwasser, diese neutralisirend. In kaltem Wasser und Alkohol ist er schwer löslich.

Er giebt keine Reaction auf Gallensäuren oder Tyrosin, fällt $\dot{A}g\ddot{N}$ und $\dot{H}g\ddot{N}$ und entwickelt mit Kali gekocht und dann mit Schwefelsäure versetzt, den Geruch nach Baldriansäure.

Dieser Körper hat den beschriebenen Eigenschaften zufolge die grösste Aehnlichkeit mit der Kynurensäure (s. dies. Journal LX, pag. 123).

---

### 4) *Aschenanalyse von Equiset. hiem.*

Zum Beweis, wie sehr die Aschenbestandtheile einer Pflanze bei verändertem Boden sich ändern, theilt Brock die nachstehende Analyse von *Equis. hiem.* mit (Ann. der Chem. u. Pharm. XCVII, pag. 349), welches auf sehr kalkreichem Boden gewachsen war:

| | |
|---|---|
| $\ddot{S}i$ | 83,164 |
| $\dot{C}a\ddot{C}$ | 13,257 |
| $\ddot{A}l$ | 3,191 |
| $\dot{M}g\ddot{C}$ | 0,871 |
| | 100,483 |

Früher hatte Struve die Asche derselben Pflanzenspecies untersucht und darin gefunden:

| | |
|---|---|
| $\ddot{S}i$ | 97,52 |
| $\ddot{A}l$ | 1,70 |
| $\dot{C}a$ | 0,69 |
| | 99,91 |

---

### 5) *Granat-Guano.*

Unter diesem Namen wird jetzt im Oldenburgischen ein künstlicher Düngstoff angefertigt, zu welchem die unter dem Namen Granat oder Garnälen bekannten kleinen Seekrebse dienen. Die Thiere werden gedörrt und gepulvert und das Produkt ist ein hellgelbes fasriges Pulver mit eingestreuten flimmernden Theilchen (Schaalen), riecht nach Fischen, hält sich trocken aufbewahrt sehr gut und ist in einer für das Ausstreuen sehr zweckmässigen Form. Mit Wasser in Berührung beginnt es bald zu faulen. Seine Zusammensetzung ist nach Hanstein (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVII, 345) folgende:

| | |
|---|---|
| Stickstoff | 11,234 |
| Sonstige organ. Substanzen | 57,971 |
| Sand | 13,643 |
| Kohlens. Kalk | 6,317 |
| Phosphors. Kalk | 4,345 |
| Phosphors. Magnesia | 0,918 |
| Chlornatrium | 2,117 |
| Chlorkalium | 2,102 |
| Schwefels. Natron | 1,079 |
| Eisenoxyd | 0,227 |
| | 99,953 |

Er steht also an Stickstoff und sonstigen organischen Substanzen gutem peruanischen Guano nicht nach, wohl aber an phosphorsauren Salzen.

---

### 6) *Löslichkeit der Knochen in Wasser.*

Wenn man das Knochenpulver, so wie es zum Düngmittel gebraucht wird, eine Zeit lang mit Wasser in Berührung lässt, so giebt es nach Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVIII, 143) nachweisbare Mengen von Phosphaten des Kalks und der Magnesia an das Wasser ab, selbst wenn dieses frei von aller Kohlensäure war. Dieses Ausziehen dauert Monate lang fort und die Menge der gelösten Phosphate scheint in dem Maasse zuzunehmen, wie die organische Materie der Knochen allmählich in Fäulniss übergeht.

Daraus folgt, dass die Knochen als Düngmittel ohne weitere künstliche Zubereitung, blos fein gemahlen, brauchbar sind und vielleicht sind sie eben wegen ihrer langsameren Zersetzbarkeit vortheilhafter, als die künstlich zubereiteten.

---

### 7) *Bestimmung des Kupfers.*

Eine der von Kert und Mohr vorgeschlagenen ähnliche Methode zur Bestimmung des Kupfers theilt Th. Fleitmann mit (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVIII, 141):

Wenn die Kupferlösung frei von Salpetersäure und hindernden Metallen, wie Antimon und Arsenik ist, fällt man durch reines metallisches Zink das Kupfer, digerirt mit verdünnter Schwefelsäure, wäscht bei Gegenwart von Eisen mit ausgekochtem Wasser aus, löst das erhaltene Kupfer in saurer Eisenchloridlösung und titrirt diese mit übermangansaurem Kali. 2 Aeq. $\dot{F}e$ = 1 Aeq. Cu.

Enthält die Kupferlösung noch störende Metalle, wie Blei, Wismuth, Eisen und Arsenik, so oxydirt man aufs höchste, so dass sich $\ddot{\dot{F}}e$ und $\ddot{\dot{A}}s$ bilden, übersättigt mit Ammoniak, fällt durch Mgsalz die $\ddot{\dot{A}}s$ und scheidet aus dem Filtrat das Kupfer durch fein geraspeltes Zink in der Wärme. Die ammoniakalische Kupferlösung wird so ebenfalls nicht schwer von ihrem Kupfer befreit.

---

### 8) *Auffindung des Jods in Mineralquellen.*

Um die Empfindlichkeit der gewöhnlichen Reaction auf Jod bei Aufsuchung kleiner Mengen Jodmetalle in Mineralquellen zu erhöhen, wandte J. Liebig einen Zusatz von Jodsäure oder jodsaurem Alkali neben Schwefelsäure oder Salzsäure an (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVIII, 51). Die aus dem Jodmetall ausgeschiedene Jodwasserstoffsäure zersetzt nämlich die aus dem jodsauren Salz frei gemachte Jodsäure und das aus beiden resultirende Jod

zu entziehen, so zersetzt es sich augenblicklich in schwarzes Schwefelquecksilber, das sich abscheidet, und in Schwefelkalium, das in der Lösung bleibt.

Die Menge des freien Alkalis steht in keinem bestimmten Verhältnisse zum Schwefelsalze. Das Salz kann nur durch Pressen zwischen Papier im trocknen Zustande erhalten werden, und hierbei ist die Menge des freien Alkalis, die dem Salze entzogen wird, veränderlich, es ist aber nicht möglich, auf diese Weise alles freie Alkali fortzunehmen. Setzt man das Pressen zwischen Papier sehr lange Zeit fort, so tritt endlich hierbei schon eine Zersetzung des Salzes ein, indem schwarzes Schwefelquecksilber sich abscheidet.

Das weisse, in Nadeln krystallisirte Schwefelsalz löst sich in einer sehr geringen Menge Kalihydrat auf, die Lösung kann dann mit Wasser verdünnt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Vermehrt man aber die Menge des hinzugesetzten Wassers, so wirkt dieses zu verdünnend auf das vorhandene freie Alkali, ohne welches das Schwefelsalz nicht existiren kann, und die Flüssigkeit färbt sich schwarz durch Abscheidung von Schwefelquecksilber. Ganz in derselben Weise ist auch die Wirkung des Alkohols.

Hat man das Salz in einer geringen Menge Kalihydrat gelöst und die Lösung mit wenigem Wasser verdünnt, so zeigt sie folgende Erscheinungen: Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium geben sogleich einen Niederschlag von Schwefelquecksilber. Setzt man etwas gepulverten Schwefel zur Lösung und erwärmt gelinde, so findet eine Ausscheidung von Schwefelquecksilber statt, Es wird hierbei das freie Alkali in Schwefelkalium verwandelt, und so wie dasselbe im Ueberschuss vorhanden ist, tritt die Zersetzung des Schwefelsalzes unter Abscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber ein. Die Lösung des Schwefelsalzes kann ferner mit den Lösungen aller neutralen alkalischen Salze versetzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden; bringt man aber diese in einem sehr grossen Ueberschusse hinzu, so wirken sie als Verdünnungsmittel auf das freie Alkali, und die Zersetzung

findet dann statt. Versetzt man aber die concentrirte Lösung des Schwefelsalzes mit einer Lösung von Borax, von zweifach-kohlensaurem Alkali oder mit der Lösung des gewöhnlich phosphorsauren Natrons ($\dot{N}a_2\dot{H}\ddot{\dot{P}}$) + 24$\dot{H}$, so wird sogleich schwarzes Schwefelquecksilber abgeschieden.

Das Schwefelsalz kann auch noch auf andere Weise, als die oben angegebene, dargestellt werden. Fällt man aus einer Quecksilberchloridlösung durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas Schwefelquecksilber, trennt dieses von der sauren Flüssigkeit, wäscht es hierauf mit Wasser, übergiesst es mit einer Lösung von Kali- oder Natronhydrat und leitet dann einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurch, indem man durch öfteres Umrühren das Schwefelquecksilber in Suspension erhält, so löst sich dieses in kurzer Zeit vollständig auf. So wie die Lösung erfolgt ist, darf man das Schwefelwasserstoffgas nicht länger hindurchstreichen lassen, denn sobald das freie Alkali anfängt, von dem Schwefelwasserstoffgase gesättigt zu werden, scheidet sich die ganze Menge des aufgelöst gewesenen Schwefelquecksilbers wieder ab. Es ist dies einer der deutlichsten Beweise, dass das Schwefelsalz ohne Gegenwart von freiem Alkali nicht existiren kann. Dampft man die Lösung ein, so erhält man das in weissen Nadeln krystallisirte Salz. Es bildet sich ferner noch, wenn man Zinnober oder schwarzes Schwefelquecksilber in einem Porcellantiegel mit ungefähr einem dem im Schwefelquecksilber enthaltenen gleichen Aequivalent Schwefel mengt und darauf mit einem Ueberschuss von festem Kalihydrat bis zum Schmelzen erhitzt. Nach dem Erkalten erhält man durch Behandlung der Masse mit Wasser eine vollkommen klare Auflösung, die gleichfalls zur Krystallisation eingedampft werden kann.

Es sind also nur die einfachen Schwefelverbindungen des Kaliums und Natriums, die bei Gegenwart von freiem Alkali in Stande sind, mit dem Schwefelquecksilber ein Schwefelsalz zu bilden.

Brunner*), hat bereits vor 26 Jahren die Bildung desselben Salzes bei der Bereitung des Zinnobers auf nassem Wege wahrgenommen, wenn derselbe nach Kirchhoff's Vorschrift aus 300 Theilen Quecksilber, 68 Schwefel und 160 Kali dargestellt wird. Brunner giebt an, dass bei diesem Verhältniss die Menge des Alkalis zu gross sei und Veranlassung zur Bildung dieses Schwefelsalzes gebe. Die erhaltene Ausbeute des Zinnobers falle dabei nur sehr gering aus, weil eine bedeutende Menge von Schwefelquecksilber durch das gebildete Einfach-Schwefelkalium in Lösung erhalten werde. Nach Brunner besteht das Salz nur aus $KS + HgS + 5\dot{H}$. Er hat versucht, diese Verbindung auf andere Weise noch darzustellen, indem er Zinnober mit unterschwefligsaurem Kali und Schwefelkalium behandelte; es ist ihm aber nicht gelungen, sie auf diesem Wege zu erhalten.

---

# XVIII.

# Notizen.

### 1) *Material zu Capellen (scorifiers).*

Um ein der Einwirkung der Bleiglätte bei Münzproben besser widerstehendes Material zu den Capellen ausfindig zu machen, hat B. Hambly (*Chem. Gaz.* No. 321, pag. 97) eine Reihe Versuche mit feuerfestem Thon, Sand, Hämatit und Chinathon gemacht. Das Resultat derselben ist:

Wenn zu dem feuerbeständigen Thon von Glascote 20 p. C. feiner Sand genommen wird, so erhält man die besten Capellen, sie sind hart, glatt, dicht und widerstehen der Zerstörung durch Bleiglätte am besten.

Gemenge von Hämatit mit feuerbeständigem Thon giebt dichte, glatte und in der Hitze nicht reissende be-

*) Pogg. Ann. Bd. XV, S. 593.

lige Capellen, die zum Rösten gut sind, aber von Bleie stark angegriffen werden.

Ein Zusatz von 20—25 p. C. Chinathon zu dem feuerindigen Glascote-Thon giebt dichte, glatte und der glätte mehr widerstehende Gefässe.

Chinathon und Sand oder ein Gemenge beider mit erbeständigem Thon ist zu verwerfen, denn die Capellen ien im Ofen.

Die Freiberger Capellen, welche der Verf. prüfte, werleicht von Bleiglätte angegriffen.

Die Analysen des feuerbeständigen Thons von Glascote des Chinathons, bei 100° getrocknet, gaben folgendes ultat:

*Glascote-Thon.*

| | Spiller. | Hambly. |
|---|---|---|
| $\ddot{S}i$ | 50,68 | 49,40 |
| $\ddot{A}l$ | 32,59 | 32,80 |
| $\dot{F}e$ | 3,17 | 3,48 |
| $\dot{M}n$ | Spuren | |
| $\dot{C}a$ | 0,36 | 0,46 |
| $\dot{M}g$ | 0,44 | 0,42 |
| $\dot{K}$ (mit Spuren $\dot{N}a$) | 2,32 | 2,24 |
| $\dot{H}$ (in Verbindung) | 9,69 | 9,84 |
| $\ddot{P}$ u. organ. Subst. | Spuren | |
| | 90,25 | 98,64 |

*Chinathon.*

| | Spiller. | Hambly. |
|---|---|---|
| $\ddot{\ddot{S}}i$ | 74,44 | 73,70 |
| $\ddot{\ddot{A}}l$ | 19,04 | 19,68 |
| $\ddot{\ddot{F}}e$ | 0,61 | 0,71 |
| $\dot{M}n$ | Spuren | Spuren |
| $\dot{C}a$ | 0,45 | 0,50 |
| $\dot{M}g$ | 0,27 | 0,34 |
| $\dot{K}$ (mit Spuren $\dot{N}a$) | 2,07 | 2,40 |
| $\dot{H}$ (in Verbindung) | 3,71 | 3,77 |
| $\dot{H}$ (hygroskop.) | 0,81 | 0,73 |
| | 101,40 | 101,83 |

2) *Analyse der Braunkohle von Cludinico in Krain*

Diese Kohle liegt nach Fr. Filipuzzi (Ber. d. Akad. 12. Juli 1855) zwischen Ovaro und Cludin einem grauen Sandstein, einer Abtheilung des Sandsteins (Werfener Schiefer). Darüber liegen mi Schichten von buntem Sandstein, die bei Amboluzz dinico und Entromarsa von Guttensteiner Kalk lagert sind.

Die fragliche Kohle ist sehr dicht und hart, sc braun, von flach-muschligem Bruch und ähnelt der kohle sowohl in ihrem Aeussern als auch in ihrer schen Zusammensetzung. Ihr spec. Gewicht ist bei $+15^0$ C. Sie hinterliess 79,52 p. C. Coaks (de hat nicht angegeben, in welchen Gefässen und in Hitze er arbeitete) und 14,210 p. C. Asche.

Die Zusammensetzung der Kohle war:

| | |
|---|---|
| C | 76,110 |
| H | 3,904 |
| N | 0,028 |
| O | 2,979 |
| $\ddot{S}i$ | 4,522 |
| $FeS_2$ | 8,310 |
| $\ddot{A}l$ | 0,987 |
| $\dot{C}a\,\ddot{S}$ | 2,148 |
| $\dot{M}g\dot{C}$ | 0,691 |
| Alkali | 0,321 |

Nach Abzug der Asche und des Schwefeleisen

| | |
|---|---|
| C | 91,68 |
| H | 4,70 |
| N | 0,03 |
| O | 3,59 |

---

3) *Ein neuer Stoff im Hundeharn.*

Aus dem mit 3—4 p. C. Salzsäure (dem Volun versetzten Harn von Hunden, die nur mit Fleisch tert werden, scheidet sich nach C. Eckhard (An

Pharm. XCVII, 358) ein krystallinischer Körper
stalt der Leucinkugeln. Er ist weiss, fettig an-
schmilzt, verbrennt ohne Asche und löst sich in
peter- und Essigsäure, leicht in Alkalien- und
r, diese neutralisirend. In kaltem Wasser und
t er schwer löslich.

ebt keine Reaction auf Gallensäuren oder Tyrosin,
und $\dot{H}g\ddot{\ddot{N}}$ und entwickelt mit Kali gekocht und
Schwefelsäure versetzt, den Geruch nach Bal-

r Körper hat den beschriebenen Eigenschaften
ie grösste Aehnlichkeit mit der Kynurensäure
ournal LX, pag. 123).

---

4) *Aschenanalyse von Equiset. hiem.*

Beweis, wie sehr die Aschenbestandtheile einer
i verändertem Boden sich ändern, theilt Brock
tehende Analyse von *Equis. hiem.* mit (Ann. der
Pharm. XCVII, pag. 349), welches auf sehr kalk-
oden gewachsen war:

| | |
|---|---|
| $\ddot{S}i$ | 83,164 |
| $\dot{C}a\ddot{C}$ | 13,257 |
| $\ddot{A}l$ | 3,191 |
| $\dot{M}g\ddot{C}$ | 0,871 |
| | 100,483 |

r hatte Struve die Asche derselben Pflanzen-
ntersucht und darin gefunden:

| | |
|---|---|
| $\ddot{S}i$ | 97,52 |
| $\ddot{A}l$ | 1,70 |
| $\dot{C}a$ | 0,69 |
| | 99,91 |

---

### 5) *Granat-Guano.*

Unter diesem Namen wird jetzt im Oldenburgischen ein künstlicher Düngstoff angefertigt, zu welchem die unter dem Namen Granat oder Garnälen bekannten kleinen Seekrebse dienen. Die Thiere werden gedörrt und gepulvert und das Produkt ist ein hellgelbes fasriges Pulver mit eingestreuten flimmernden Theilchen (Schaalen), riecht nach Fischen, hält sich trocken aufbewahrt sehr gut und ist in einer für das Ausstreuen sehr zweckmässigen Form. Mit Wasser in Berührung beginnt es bald zu faulen. Seine Zusammensetzung ist nach Hanstein (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVII, 345) folgende:

| | |
|---|---|
| Stickstoff | 11,234 |
| Sonstige organ. Substanzen | 57,971 |
| Sand | 13,643 |
| Kohlens. Kalk | 6,317 |
| Phosphors. Kalk | 4,345 |
| Phosphors. Magnesia | 0,918 |
| Chlornatrium | 2,117 |
| Chlorkalium | 2,102 |
| Schwefels. Natron | 1,079 |
| Eisenoxyd | 0,227 |
| | 99,953 |

Er steht also an Stickstoff und sonstigen organischen Substanzen gutem peruanischen Guano nicht nach, wohl aber an phosphorsauren Salzen.

---

### 6) *Löslichkeit der Knochen in Wasser.*

Wenn man das Knochenpulver, so wie es zum Düngmittel gebraucht wird, eine Zeit lang mit Wasser in Berührung lässt, so giebt es nach Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVIII, 143) nachweisbare Mengen von Phosphaten des Kalks und der Magnesia an das Wasser ab, selbst wenn dieses frei von aller Kohlensäure war. Dieses Ausziehen dauert Monate lang fort und die Menge der gelösten Phosphate scheint in dem Maasse zuzunehmen, wie die organische Materie der Knochen allmählich in Fäulniss übergeht.

Daraus folgt, dass die Knochen als Düngmittel ohne eitere künstliche Zubereitung, blos fein gemahlen, brauchar sind und vielleicht sind sie eben wegen ihrer langameren Zersetzbarkeit vortheilhafter, als die künstlich ubereiteten.

---

### 7) *Bestimmung des Kupfers.*

Eine der von Kert und Mohr vorgeschlagenen ähnliche Methode zur Bestimmung des Kupfers theilt Th. Fleitmann mit (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVIII, 141):

Wenn die Kupferlösung frei von Salpetersäure und hindernden Metallen, wie Antimon und Arsenik ist, fällt man durch reines metallisches Zink das Kupfer, digerirt mit verdünnter Schwefelsäure, wäscht bei Gegenwart von Eisen mit ausgekochtem Wasser aus, löst das erhaltene Kupfer in saurer Eisenchloridlösung und titrirt diese mit übermangansaurem Kali. 2 Aeq. $\dot{F}e$ = 1 Aeq. Cu.

Enthält die Kupferlösung noch störende Metalle, wie Blei, Wismuth, Eisen und Arsenik, so oxydirt man aufs höchste, so dass sich $\ddot{\dot{F}}e$ und $\ddot{\dot{A}}s$ bilden, übersättigt mit Ammoniak, fällt durch Mgsalz die $\ddot{\dot{A}}s$ und scheidet aus dem Filtrat das Kupfer durch fein geraspeltes Zink in der Wärme. Die ammoniakalische Kupferlösung wird so ebenfalls nicht schwer von ihrem Kupfer befreit.

---

### 8) *Auffindung des Jods in Mineralquellen.*

Um die Empfindlichkeit der gewöhnlichen Reaction auf Jod bei Aufsuchung kleiner Mengen Jodmetalle in Mineralquellen zu erhöhen, wandte J. Liebig einen Zusatz von Jodsäure oder jodsaurem Alkali neben Schwefelsäure oder Salzsäure an (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVIII, 51). Die aus dem Jodmetall ausgeschiedene Jodwasserstoffsäure zersetzt nämlich die aus dem jodsauren Salz frei gemachte Jodsäure und das aus beiden resultirende Jod

färbt den Stärkekleister deutlich blau. Dies thut we ein Gemisch von Jodsäure und Salzsäure, noch eines Jodkalium mit derselben Säure.

Das Wasser der Adelheidsquelle, die Mutterlauge Reichenhaller Soole und alle jodhaltigen Wasser, die Verf. jüngst zu untersuchen Gelegenheit hatte, ga schon bei blossem Zusatz von Stärkekleister und S säure intensive Reaction auf Jod, obwohl die Reagen völlig rein waren. Bei näherer Untersuchung fand s dass alle diese Wasser namhafte Mengen salpetersa Salze enthielten. Inzwischen hält der Verf. es nicht absolut ausgemacht, dass die anwesenden salpetersau Salze die besagte Reaction veranlassten; denn er fand directem Zusatz von salpetersauren Salzen zu Jodkali Kleister und Salzsäure die Reaction lange nicht so pfindlich, als in den oben erwähnten Gewässern, obw diese weniger Jod, als die Mischung im Gegenvers enthielten. Von Eisenoxydsalzen waren die Gewässer

---

9) *Gewinnung reinen Silbers aus kupferhaltigem.*

Man löst nach W. Wicke (Ann. d. Chem. u. Pha XCVIII, 143) die Legirung in Salpetersäure, dampft Trockne, löst in Wasser und fällt beide Oxyde du überschüssiges kohlensaures Natron. Die kohlensau Salze werden mit einer Traubenzuckerlösung geko wobei $\dot{A}g\ddot{C}$ zu Ag und $\dot{C}u\ddot{C}$ zu $\dot{C}u$ wird. Digerirt r hierauf den ausgewaschenen Niederschlag mit kohl saurem Ammoniak in der Wärme, so löst sich das auf und das Ag bleibt rein zurück.

---

# XIX.

# Über einige Erscheinungen der Oxydation und Reduction.

Von

**Fr. Kuhlmann.**

(Compt. rend. 1855. t. XLI., (No. 13.) p. 470 u. (No. 15.) p. 538.)

Bei der Wiederholung der neuerlich von Schönbein gemachten Versuche, habe ich im Laboratorium Liebig's einige neue Beobachtungen gemacht.

*Neue Bildung der Schwefelsäure.*

Wenn Terpenthinöl einige Tage der Luft ausgesetzt war und dasselbe mit wässriger schwefliger Säure in Berührung gebracht wird, so erwärmt sich die Mischung bedeutend, die Temperatur desselben steigt bis 50° und selbst noch höher. Der Geruch nach schwefliger Säure verschwindet bald, während der des gewöhnlichen Terpenthinöls hervortritt. Bei dieser Reaction, welche wie es scheint, durch die Einwirkung der Sonnenstrahlen befördert wird, bildet sich Schwefelsäure auf Kosten des Sauerstoffs aus dem ozonisirten Terpenthinöl.

Lässt man in einem feucht gehaltenen Ballon, der Dampf von ozonisirtem Oel enthält, einen Strom von schwefliger Säure treten, so verschwindet sie allmählich. Lässt man ferner ein Gemisch aus wässriger schwefliger Säure und ozonisirtem Terpenthinöl an der Luft sich concentriren, so verkohlt die sich bildende Schwefelsäure das Oel, ohne dass es nöthig wäre, die Temperatur des Gemisches zu erhöhen.

Das ozonisirte Terpenthinöl zeigt dieselbe oxydirende Eigenschaft auch gegen unterschwefligsaure Salze, gegen arsenige Säure etc.

*Eigenthümliche Reactionen der ätherischen Oele in der Malerei.*

Die ätherischen Oele äussern besonders unter dem Einfluss der Wärme und des Lichtes ein reducirendes Ver-

mögen, welches sich langsam auf Bleiweiss und die
färbten Oxyde äussert. Die der Verharzung fähigen O
besitzen aber auch vorübergehend eine andere entgeg
gesetzte Eigenschaft, welche Beachtung verdient in Be
auf die Veränderungen, welche die Oelmalereien erleid
Diese bestehen darin, dass sie an der Luft Sauerstoff ab
biren. Hieraus folgt, dass diese Oele im Augenblicke ih
Anwendung eine oxydirende Einwirkung äussern kön
vermöge deren sie die vegetabilischen Farben zerst
und gewisse Mineralfarben verändern können. Folge
Thatsachen mögen dies beweisen.

Erhitzt man Bleiglätte mit lufthaltigem Terpenthi
so bildet sich Bleisuperoxyd.

Schüttelt man bei gewöhnlicher Temperatur luftha
ges Terpenthinöl mit den Oxydulhydraten von Eisen, Zi
oder Mangan, so gehen diese in eine höhere Oxydatio
stufe über. Bei Anwendung einer Auflösung von sch
felsaurem Eisenoxydul bildet sich ein Niederschlag v
basisch schwefelsaurem Eisenoxyd. Der durch Ferrocy
kalium in einer Eisenoxydullösung entstandene weisse N
derschlag wird unter denselben Verhältnissen augenbli
lich intensiv blau.

Durch schweflige Säure entfärbte blaue und rothe B
men färben sich wieder in Berührung mit lufthaltig
Terpenthinöl. Frisch destillirtes Terpenthinöl zeigt kei
oxydirenden Eigenschaften.

Es ist also bei Mischung der verschiedenen in d
Oelmalerei angewandten Farben ausser der an und f
sich dadurch bewirkten Farbeveränderung auch die du
den oxydirenden Einfluss des Terpenthinöls hervorgebrach
zu beachten.

*Allgemeine Betrachtungen.*

In allen den bezeichneten Reactionen verhält sich d
Terpenthinöl, und im Allgemeinen alle ätherischen Oe
welche fähig sind, Sauerstoff aus der Luft zu absorbir
wie ein oxydirendes Mittel, dessen oxydirende Kraft hi
länglich charakterisirt ist durch die bedeutende Temper
turerhöhung, welche bei Berührung des lufthaltigen Te

thinöls mit einer Auflösung von schwefliger Säure tritt.

Es würde sich gewiss der Mühe lohnen, zu unterhen, tob diese oxydirende Eigenschaft nicht auch gesen anderen Oelen eigen ist, und wenn dies der Fall , ob dadurch nicht die in den Türkischrothfärbereien den Appreturanstalten für wollene Stoffe so häufig bachtete Selbstentzündung ölhaltiger Gewebe erklärt den könnte.

Von besonderem Interesse möchte es sein, die Einkung des Terpenthinöldampfes auf die fauligen Miasn zu untersuchen und zu constatiren, ob dadurch nicht in der Luft vertheilten Miasmen verbrannt und zerstört den können.

Wenn sich der Sauerstoff wirklich in gewissen Flüssigten so auflösen kann, ohne sich mit denselben zu verden, so ist man genöthigt anzunehmen, dass er da, wo sich entwickelt, seine Einwirkung auf die von ihm beirten Körper im flüssigen Zustande äussert, ehe er in gasförmigen Zustand übergeht. Zeigen sich dieselben stände nicht bei allen chemischen Reactionen, wo wir in serer Vorstellung die Gase *in statu nascenti* einwirken sen?

Man würde zu untersuchen haben, ob andere Körper t dem Terpenthinöl die Eigenschaft theilen, Sauerstoff fzunehmen, den sie in verschiedenen Reactionen wieder geben. So zeigt die Lösung des Sauerstoffs im Blute der Respiration und seine spätere Assimilation eine losse Analogie mit den beschriebenen Erscheinungen. Man rde zu untersuchen haben, welchen Einfluss das Einthmen einer mit Terpenthinöldampf gemengten Luft in eugestrichenen Räumen hat. Andererseits ist bekannt, wie wenig ein Wasser, das nicht lufthaltig ist, sich für die nährung eignet.

Wenn durch irgend eine Manipulation der vom Oele sorbirte Sauerstoff demselben entzogen wird, z. B. zur tfärbung einer schwefelsauren Indigolösung benutzt worden ist, so absorbirt das Oel auf's neue Sauerstoff und man ist dadurch im Stande, mit einer und derselben Menge

Oel nach und nach auf eine sehr grosse Menge Farbstoff wirken zu können, wie dies auch bei der Einwirkung des ozonisirten Oels auf schweflige Säure der Fall ist. Dabei erleidet jedoch auch das Terpenthinöl Veränderungen, welche weiter untersucht werden müssen.

Lässt man in der Kälte durch eine schwefelsaure Indigolösung einen langsamen Strom Sauerstoffgas gehen, während man die Lösung fortwährend mit frisch destillirtem Terpenthinöl schüttelt, so tritt nach kurzer Zeit Entfärbung des Indigo ein. In Berührung mit der Luft und ohne directe Einwirkung der Sonnenstrahlen erlangt man dies Resultat erst nach mehreren Tagen.

Lakmustinktur, welche durch eine saure Auflösung von unterschwefligsaurem Zinkoxyd entfärbt worden ist, nimmt in Berührung mit ozonisirtem Oel eine rothe Farbe an und erlangt nach Sättigung der freien Säure ihre ursprüngliche blaue Farbe wieder.

Das Citronenöl und andere verharzbare oder säuerungsfähige aetherische Oele wirken wie das Terpenthinöl. Das Bittermandelöl besitzt die oxydirenden und entfärbenden Eigenschaften im höchsten Grade.

Ich untersuchte auch das Verhalten des Nussöls, des fetten Oels, welches bekanntlich die grösste Menge Sauerstoff absorbirt. Dasselbe Verhalten scheinen mir in höherem oder geringerem Grade alle fetten Oele und Fette zu besitzen. Die Bestätigung dieser Thatsche würde eine ebenso einfache als leichte Erklärung an die Hand geben für die Vorgänge, welche beim Bleichen des Palmöles und des Wachses unter dem Einfluss oxydirender Körper stattfinden.

Das vermittelnd wirkende Fett würde den Sauerstoff auf die fette Materie übertragen, ehe er sich fest mit demselben verbunden hat.

Es giebt Kohlenwasserstoffe, welche den Sauerstoff nicht absorbiren. Das Benzin z. B. zeigt die beschriebenen Phänomene nicht, ausser vielleicht nach sehr langem Aussetzen an die Luft. Der Aether und die Alkohole dagegen besitzen in verschiedenem Grade die Eigenschaft,

nerstoff zu absorbiren und dann auf Farbstoffe und dable Körper zu reagiren, bevor sie sich säuern.

Vorzüglich entfärbt der Aether die Indigolösung schnell d schlägt basisches schwefelsaures Eisenoxyd aus einer enoxydullösung nieder. Bei letzterer Reaction findet cht, wie das bei den ozonisirten ätherischen Oelen der ll ist, eine Temperaturerhöhung statt.

Bei den Reductionen oxydirter Körper geht bisweilen selbe vor, wie wir dies bei der Oxydation beschrieben ben. Nur widersteht der Wasserstoff, der am häufigsten Reductionsmittel auftritt, im freien Zustande viel besser der Auflösung. Seine Einwirkung zeigt sich jedoch um o energischer, wenn er mit irgend einem anderen brennren Körper verbunden ist. So wirkt das Sumpfgas und sonders das Schwefelwasserstoffgas auf Pflanzenfarben, dem es dieselben durch Desoxydation entfärbt und auf Metsalze, welche es reducirt. Wenn Wasserstoffgas auf ewisse Metallsalze wirkt, so kann man annehmen, dass ine Einwirkung bedingt ist durch die Lösung in der üssigkeit. Ich habe jedoch gefunden, dass die Flüssigit, in welcher sich durch Einwirkung von wasserhaltiger Schwefelsäure auf Zink Wasserstoffgas entwickelt, das Chlorilber nicht reducirt. Es muss dazu entweder zwischen dem Zink und dem Chlorsilber eine directe Communication oder eine durch einen leitenden Körper vermittelte *intermédiäre* Mittheilung stattfinden.

Ist dagegen das Metallsalz in Auflösung vorhanden, so geht die Reduction schnell vor sich und häufig tritt der reducirte Körper in Verbindung mit dem Wasserstoff, wie dies z. B. bei dem Schwefelwasserstoff, Arsenikwasserstoff etc, stattfindet.

Vielleicht muss man dem Schwefel unter den nachfolgenden Umständen eine analoge Wirkung beilegen, wie dem gelösten und noch nicht in feste Verbindung getretenen Sauerstoff- oder Wasserstoffgas. Bringt man nämlich Zink in Berührung mit wässriger schwefliger Säure, wobei nach der jetzt allgemein geltenden Ansicht sich schwefligsaures und unterschwefligsaures Zinkoxyd bildet, so nimmt die Flüssigkeit eine gelbe Farbe an, welche nach

und nach durch die Bildung von unlöslichem Schwefelz verschwindet. So lange die Flüssigkeit eine gelbe Fa besitzt, ist ihr entfärbendes Vermögen bedeutend gröss als nach dem Absatze des Schwefelzinks.

Der Schwefel ist hier offenbar in einem intermediär Zustande zwischen Auflösung und fester Verbindung, einem analogen Zustande vorhanden, wie der des Sau stoffs in Terpenthinöl oder Aether.

Bei Einwirkung der Gase auf die Respiration d Thiere äussert, meiner Ansicht nach, die Löslichkeit de selben einen grossen Einfluss. So lässt sich auch die r zende Wirkung des Stickstoffoxyduls erklären, welches grossen Mengen wie freier Sauerstoff wirkt.

Die giftige Eigenschaft des Kohlenoxydgases, beso ders aber des Schwefelwasserstoffs erklärt sich durch Löslichkeit dieser Gase. Sie ist, abgesehen von allen deren giftigen Eigenschaften, davon abhängig, dass sie d von dem Blute absorbirten Sauerstoff entziehen.

---

# XX.

# Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten, sowie Versuche über den Einfluss der Nitrate auf die Vegetation der Pflanzen.

Von

G. Ville.

*(Compt. rend. t. XLI. 1855, (No. 22.) p. 938 u. (No, 23.) p. 987.)*

1. *Theil.* Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten. Das neue Verfahren gründet sich auf die Eigenschaft des Stickstoffoxydgases, sich in Ammoniak zu verwandeln, wenn es mit überschüssigem Wasserstoffgas oder Schwefelwasserstoffgas gemischt, durch eine nahe bis zur Rothglühhitze erhitzte und mit Natronkalk gefüllte Röhre geleitet wird.

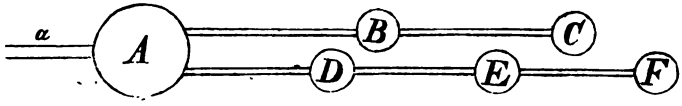
Diese Umwandlung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$\left.\begin{matrix} NO_2 \\ 2HS \\ H_x \end{matrix}\right\} + 2CaO = NH_3 + SCa + SO_2CaO + H_{x-1}.$$

Zur Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten nach dieser Methode muss die Salpetersäure in Stickstoffoxydgas übergeführt werden, was auf folgende Weise geschieht:

Man nimmt einen ungefähr 200 C. C. fassenden Ballon, der durch einen Kork, durch welchen zwei Glasröhren führen, verschlossen ist. Der Ballon wird zur Hälfte mit einer Eisenchlorürlösung angefüllt, welche überschüssige Säure enthält, darauf wird die Auflösung des salpetersauren Salzes zugegossen. Durch die eine der Glasröhren dieses Ballons wird Wasserstoffgas zugeführt, durch die andere Röhre steht er in Verbindung mit einer Flasche, in welcher sich das Stickstoffoxyd und Wasserstoffgas mit Schwefelwasserstoffgas mischt und dann in die mit Natronkalk gefüllte Röhre eintritt. Beide Röhren tauchen in dieser Mischungsflasche unter Quecksilber, um die Menge des austretenden Gases beurtheilen zu können.

Nach Zusammenstellung dieses Apparates




Flasche, in der sich die Gase mischen, *B* Waschflasche für das Schwefelwasserstoffgas, *C* Entwicklungsflasche für dasselbe, *D* Flasche, welche das Nitrat und Eisenchlorür enthält, *F* Entwicklungs- und Waschflasche für Wasserstoffgas, *a* Rohr, gefüllt mit Natronkalk.

Verdrängt man durch einen Strom Wasserstoffgas die atmosphärische Luft aus demselben, erhitzt dann die Röhre mit dem Natronkalk und lässt einige Blasen Schwefelwasserstoffgas eintreten. In diesem Augenblick erhitzt man den Ballon *D*, welcher das salpetersaure Salz und Eisenchlorür enthält, schnell zum Sieden. Während des Siedens wird fortwährend Wasserstoffgas durchgeleitet und die Entwicklung so geregelt, dass in die Flasche *A* auf 1 Volumen Wasserstoff 3 — 4 Volumina Schwefelwasserstoffgas eintreten. Die Reduction ist nach 10 Minuten beendigt. Der

Ballon *A* enthält einige Chlorcalciumstücke, um das über destillirte Wasser zurückzuhalten.

Dieser Methode fügt Ville (*Compt. rend. N.* 23. *p.* 987.) folgende weitere Bemerkungen hinzu.

Kocht man eine saure Eisenchlorürlösung mit salpetersaurem Kali, so entwickelt sich der sämmtliche Stickstoff als Stickstoffoxyd, wie folgende Gleichung zeigt:

$$NO_5 + 6FeCl + 3ClH = NO_2 + 3Fe_2Cl_3 + 3HO$$

Das Stickstoffoxydgas kann nun auf folgende Art in Ammoniak übergeführt werden.

Wird Stickstoffoxyd mit überschüssigem Wasserstoff gemischt und über nahe bis zum Rothglühen erhitzten Platinschwamm geleitet, so entsteht Ammoniak:

$$NO_2 + H_x = NH_3 + 2HO + H_{x-5}$$

2. Wird Stickstoffoxyd mit überschüssigem Schwefelwasserstoff gemischt und über eben so stark erhitzten Natronkalk geleitet, so bildet sich ebenfalls Ammoniak, und zwar geht dabei eine Umwandlung nicht nach der eben angegebenen, sondern nach folgender Gleichung vor sich: $3HS + NO_2 + 2CaO = NH_3 + SO_3CaO + S_2Ca$ oder $SCa + S$.

Aus dem Stickstoffoxyd kann endlich gasförmiger Stickstoff erhalten werden, wenn man dasselbe über rothglühendes metallisches Kupfer leitet:

$$NO_2 + 2Cu = 2CuO + N.$$

Die erste Methode ist sehr gut, wenn kleine Mengen salpetersaurer Salze zu bestimmen sind. Es können damit nicht grössere Mengen als 0,05 Grm. salpetersaures Kali entsprechend 8 Milligrm. Stickstoff, bestimmt werden, da man sonst Verlust hat. Auch hindert die Gegenwart organischer Substanzen die Ausführung nicht.

Wie eine Reihe von dem Verfasser und Stoessner ausgeführter Versuche zeigt, ist der grösste Versuchsfehler ein Ueberschuss von 0,00018 Grm. Stickstoff.

Bei der zweiten Methode wird die Genauigkeit nicht durch grosse Mengen von Nitraten beeinträchtigt; der Verfasser wendete bis zu 0,70 und 0,80 Grm. Salpeter an.

In 8 Versuchen erhielt der Verf. als grössten Fehler ein plus von 0,0002 und ein minus von 0,00032 Grm. Stickstoff.

Die Zerlegung des Stickstoffoxyds durch metallisches Kupfer ist weniger bequem.

Es muss zur Entfernung der an dem Kupfer adhärirenden Luft während einer langen Zeit ein Strom von Kohlensäure durch den Apparat geleitet werden und doch erhielt man fast immer einen Ueberschuss an Stickstoff. (Ein Versuch ergab + 0,0007 Grm. Stickstoff.)

Auch während der Reduction des salpetersauren Salzes durch Eisenchlorür muss ein Strom von Kohlensäure durch den Ballon geleitet werden.

2. *Theil.* Zersetzung des Salpeters durch die Pflanzen und Assimilation des Stickstoffs desselben. Am 20. März 1855 wurden 8 Töpfe mit folgender Mischung gefüllt:

| | | |
|---|---|---|
| Gebrannte Ziegelsteine | 578,000 | Grm. |
| Weisser geglühter Sand | 900,000 | „ |
| Gyps | 0,056 | „ |
| Einbasischer phosphors. Kalk | 0,309 | „ |
| Krystall. phosphors. Magnesia | 0,698 | „ |
| Phosphorsaures Kali | 0,677 | „ |
| Chlornatrium | 0,011 | „ |
| Kieselsaures Kali | 2,000 | „ |
| „ Natron | 0,250 | „ |
| Eisenoxydhydrat | 0,271 | „ |

Diese 8 Töpfe waren zu je zweien in 2 Reihen getheilt und wie folgt bezeichnet: *A*, *A'*, *B*, *B'*, *C*, *C'*, *D*, *D'*, *E*, *E'*.

Die Töpfe *A*, *A'* enthielten nur das angegebene Gemisch.

In die Töpfe *B*, *B'* wurde 4,015 Grm. Lupinensamen gesät, welcher 0,238 Grm. Stickstoff enthält.

Zu den Töpfen *C*, *C'* wurde 1,72 Grm. Salpeter, entsprechend 0,238 Grm. Stickstoff, zugesetzt.

In die Töpfe *D*, *D'* setzte man 0,908 Grm. Salmiak (0,238 Grm. Stickstoff enthaltend) zu.

In die Töpfe *E*, *E'* wurde 0,68 Grm. salpetersaures Ammoniak (0,238 Grm. Stickstoff) gesetzt.

Darauf wurden in jeden Topf 20 Körner von einem grossen weissen Weizen gesät.

Die Töpfe *C*, *C'*, welche das salpetersaure Kali enthielten, zeigten am 14. August eine viel üppigere Vegetation als die übrigen.

Zur Erforschung, wie das salpetersaure Kali von den

Pflanzen zersetzt und assimilirt werde, hat der Verf. am 25. Juni eine kleine Terrine gefüllt mit 400 Grm. geglühten Ziegelsteinstückchen, 600 Grm. ausgeglühtem Sand, 3 Grm. Kressenasche und in dieses Gemische 60 Körner Kressensamen gesät, welche 0,004 Grm. Stickstoff enthielten und ausserdem noch 0,2 Grm. Kalisalpeter auf den Sand ausgestreut, so dass dieser Topf enthielt an Stickstoff:

| | |
|---|---|
| im Samen | 0,004 Grm. |
| im Kalisalpater | 0,027 „ |
| | 0,031 Grm. |

Die ganze Vegetation ging gut von Statten, am 20. Juli wurde geerntet. Die Ernte betrug 10 Grm. und enthielt 0,028 Grm. Stickstoff.

Der Sand wurde sehr sorgfältig gewaschen, im gesammelten Waschwasser aber keine Spur eines Nitrates gefunden. Durch die Pflanzen wird daher der Kalisalpeter zersetzt und mit in deren Gewebe aufgenommen; zugleich ergiebt sich aus diesen und vielen anderen Versuchen des Verf., dass das salpetersaure Kali von den Pflanzen viel leichter zersetzt wird als das salpetersaure Ammoniak. Mit ersterem gedüngte Pflanzen vegetirten immer schneller und schöner,

---

# XXI.

# Ueber Nitrification und über die Quelle des Stickstoffs für die Pflanzen.

Von

**S. Cloëz.**

*(Compt. rend. t. XLI, 1855. (No. 22.) p. 935.)*

Zur Entscheidung der Frage, ob sich in Gegenwart von porösen Substanzen, Alkalien oder Kalk, durch directe Verbindung des Stickstoffs mit Sauerstoff, Salpetersäure bilden könne, hat der Verf. eine Reihe von Versuchen unternommen.

Er liess zu diesem Zwecke einen von sauren und ammoniakalischen Dämpfen vollkommen befreiten Luftstrom durch eine Reihe von Flaschen gehen, welche Stücken einer porösen Substanz enthalten, die mit kohlensauren Alkalien oder Erden imprägnirt waren.

Vor dem Eintritt in die Flaschen liess er die Luft durch kohlensaure Kalilösung und dann durch verdünnte Schwefelsäure streichen.

Die erste Flasche enthielt geglühte Ziegelsteinstückchen, die mit einer Auflösung von 100 Grm. reinem kohlensaurem Kali getränkt waren.

Die zweite Flasche enthielt ebenfalls alkalihaltige Ziegelsteine, welche ausserdem noch mit durch Präcipitation erhaltenem kohlensauren Kalk angefüllt waren.

Die dritte Flasche war wie die zweite gefüllt, nur war statt des Kalks kohlensaure Magnesia angewendet worden. Die vierte Flasche enthielt feuchte, nur mit kohlensaurem Kalk imprägnirte Ziegelsteinstücken. Vier darauf folgende Flaschen enthielten Bimssteinstücke, welche zuvor mit Schwefelsäure geglüht, dann mit Wasser gewaschen und auf's Neue geglüht worden waren; sonst waren sie wie die vier ersten in derselben Ordnung mit kohlensauren Alkalien oder Erden getränkt.

Die neunte Flasche enthielt weiss gebrannte, in Stücke zerbrochene Knochen, welche mit einer Auflösung von 100 Grm. reinem kohlensauren Kali getränkt waren.

Die zehnte Flasche enthielt Kalkmergel aus der Gegend von Belleville.

Aus dieser zehnten Flasche ging der Luftstrom von neuem durch eine lange Schicht von Bimstein, der mit Schwefelsäure getränkt war, dann in vier mit nicht ausgeglühtem Bimstein gefüllte Fläschen. Der Bimstein war mit denselben Substanzen getränkt, wie die Ziegelsteine und der geglühte Bimstein der ersten Flaschen.

Die fünfzehnte Flasche enthielt schwach befeuchtete Kreide von Bougival.

Die sechszehnte mit kohlensaurem Alkali getränkten Kalkmergel und die siebzehnte Kügelchen, welche aus Kaolin und gefälltem kohlensauren Kalk geformt waren.

Die achtzehnte Flasche eine thonige Erde, welche ein Meter unter der Oberfläche bei Villejuif vorkommt.

Die neunzehnte Flasche enthielt Coaksstückchen, welche mit verdünnter kohlensaurer Kalilösung getränkt waren und die zwanzigste Flasche war mit Holzkohlen angefüllt, welche mit kohlensaurem Alkali imprägnirt waren.

Der Versuch begann am 15. September 1854 und wurde gegen Ende April 1855 beendigt, als sich Efflorescenzen von Salzen in den Flaschen zeigten. Die Versuchsdauer würde also ungefähr 6 Monat betragen, wenn nicht während der starken Winterkälte der Luftstrom hätte nothwendig unterbrochen werden müssen. Dieser Umstand hinderte auch das durch den Apparat gegangene Luftvolumen angeben zu können.

Es fanden sich in den Flaschen, welche Ziegelsteine, geglühten und gewöhnlichen Bimstein enthielten, beträchtliche Mengen salpetersaurer Salze. In der Kreide von Bougival, dem reinen oder dem imprägnirten Kalkmergel, so wie in der Mischung von Kaolin und kohlensaurem Kalk fanden sich nur Spuren von salpetersauren Salzen. Die gebrannten Knochen und der Thon enthielten keine salpetersauren Salze.

Durch einen Unfall wurde es unmöglich, in den Coaks und den Holzkohlen auf diese Salze zu prüfen.

Hieraus ergiebt sich, dass ein von sauren und ammoniakalischen Dämpfen befreiter Luftstrom, indem er durch poröse Substanzen hindurchgeht, unter gewissen Umständen die Bildung von salpetersauren Salzen veranlassen kann.

Gegenwärtig ist der Verf. damit beschäftigt, den Einfluss eines abgesperrten und nicht erneuerten Luftvolumens auf diese Substanzen zu prüfen und will ferner noch die Wirkungen der elektrisirten oder ozonisirten Luft näher untersuchen.

# XXII.

# Ueber die Verseifung der neutralen Fette durch Seifen.

Von

**J. Pelouze.**

*(Compt. rend. t. XLI, 1855. (No. 23.) pag. 973.)*

Der Jury der Pariser Ausstellung wurde eine sehr wichtige Verbesserung des Verfahrens bei Verseifung der Fette, insbesondere des Talgs, mittelst Kalk von dem bekannten Kerzenfabrikanten v. Milly mitgetheilt. Milly fand nämlich, dass die bisher zur Verseifung angewendete Menge Kalk, die er schon lange von 15 auf 8 bis 9 p. C. des Fettes reducirt hatte, noch um die Hälfte vermindert und auf 4 p. C. herabgebracht werden könne, wenn nur die Mischung aus Kalk, Wasser und Fett einer höheren Temperatur ausgesetzt wird. Er nimmt mehrere tausend Kilogramm Talg auf einmal in Arbeit und setzt diese in einem Metallkessel während einiger Stunden einer 5—6 Atmosphären Druck entsprechenden Temperatur aus. Natürlich wird durch dieses Verfahren eine bedeutende Ersparniss an Schwefelsäure erzielt.

Dem Verf. schien es wichtig, dies Verfahren, wobei nur $^1/_{24}$ Kalk vom Gewichte des Fetts gebraucht wird, selbst zu prüfen.

Er stellte sich zu diesem Zwecke eine Kalkseife dar, indem er in eine Auflösung von käuflicher Seife Chlorcalciumlösung eingoss. Der Niederschlag wurde, gut gewaschen und mit ungefähr seinem gleichen Gewicht Wasser und 40 p. C. Olivenöl gemischt, in einen kleinen Papin'schen Topf gebracht, dann derselbe während 3 Stunden in einem Oelbade auf 155—165° erhitzt.

Das über der Masse schwimmende Wasser wurde verdampft; es hinterliess Glycerin. Die Masse selbst mit Wasser ausgekocht, das etwas Salzsäure enthielt, hinterliess nur Fettsäuern, welche vollkommen löslich in Alko-

hol und in Alkalien waren. Mit einem Worte, es war vollständige Verseifung eingetreten.

Es wurde darauf ein zweiter Versuch mit Marseiller Seife gemacht, die mit dem gleichen Gewicht Wasser und dem vierten Theil Olivenöl eben so lange und bei derselben Temperatur erhitzt wurde. Die erhaltene Masse hatte alle Eigenschaften einer sauren Seife, sie war in kaltem Alkohol und in Kali- oder Natronlauge löslich; ebenso verhielten sich die durch Säuren daraus abgeschiedenen Fettsäuren.

Aus diesen Versuchen folgt, dass die Seifen, eben so wie die Alkalien, fähig sind, die Fette in Glycerin und Fettsäuren zu zerlegen.

Der Verf. überzeugte sich auch, dass das Wasser die Oele bei 165° nicht zersetzt, man muss, wie auch Berthelot angab, lange Zeit die Fette bis 220° mit dem Wasser erhitzen, ehe Zersetzung eintritt.

In England liefert das Haus Price sehr grosse Mengen von Stearinkerzen und die Verseifung geschieht durch Wasserdampf, der zu einer noch höheren Temperatur erhitzt ist. Es bilden sich dabei fette Säuren und fast reines Glycerin.

Bei dieser Art der Verseifung scheint das Wasser bei 150—160° die neutrale Seife in eine saure und in eine sehr basische Seife zu zerlegen. Letztere wirkt dann auf eine neue Quantität Fett wie ein freies Alkali.

Die Verseifung des Talges mittelst 4 p. C. Kalk nach Milly's Verfahren zerfällt in mehrere Perioden, in deren erster sich eine basische oder neutrale Seife bildet und endlich in eine relativ saure Seife umwandelt.

---

## XXIII.

## Ueber Telluramyl und Selenmethyl.

Das Telluramyl wurde für die nachstehend mitgetheilten Versuche von F. Wöhler und J. Dean (Ann. d. Chem. u. Pharm. XLVII, 1.) aus Tellurkalium und amylschwefel-

saurem Kalk in wässriger Lösung bereitet. Sobald die Lösung kochte, ging mit dem Wasser eine rothgelbe Flüssigkeit über, die schwerer als Wasser, mit diesem nicht mischbar und von ähnlichem Geruch wie Telluräthyl und Tellurmethyl war. An der Luft verwandelte sich dieselbe in eine weisse Masse und beim Erhitzen destillirte sie theilweis bei 198°, zersetzte sich aber dabei unter Ausscheidung von krystallinischem Tellur.

Die Analysen gaben kein mit einer wahrscheinlichen Formel zu vereinigendes Resultat und die Substanz scheint ein Gemenge einer bestimmten Verbindung wahrscheinlich mit Amylalkohol zu sein. Inzwischen verhält sich der Hauptbestandtheil dieses Gemenges analog dem Telluräthyl und Tellurmethyl. Denn mit mässig concentrirter Salpetersäure oxydirt sich die Substanz zu einem farblosen schweren Oel, welches in viel kochendem Wasser löslich ist und daraus in dünnen rhombischen Tafeln ein salpetersaures Salz mit 37,8 p. C. Tellurgehalt liefert. Dieses Salz entspricht in seiner Zusammensetzung nicht dem salpetersauren Telluramyloxyd, sondern entweder der Formel $C_{10}H_{11}\dot{T}eO\dot{H} + C_{10}H_{11}TeO\ddot{N}$, welche 36,9 p. C. Tellur verlangt, oder es ist die Verbindung eines anderen Radicals, vielleicht des Butyls, gemengt mit einer fremden Substanz. Schweflige Säure bewirkt aus der Lösung die Ausscheidung einer gelbrothen übelriechenden Flüssigkeit.

Wird die Lösung des salpetersauren Salzes mit Chlorwasserstoffsäure oder Chlornatrium vermischt, so sinkt ein farbloses, zähes, geruchloses Oel zu Boden. Auf ähnliche Weise entsteht die Bromverbindung als ein blassgelbes, schweres Oel. Die Jodverbindung bildet dunkelgelbrothe, halbflüssige Tropfen, wird mit Alkohol gekocht ein blassgelbes Pulver, welches durch Ammoniak zinnoberroth sich färbt, beim Erwärmen sich löst und beim Erkalten wieder ausscheidet.

Durch Zersetzung der Chlorverbindung mittelst Silberoxyd erhält man die Base in Wasser gelöst; sie reagirt stets alkalisch, treibt Ammoniak aus Salmiak aus und bildet mit Salzsäure wieder das ölartige Chlorid. Mit Schwe-

felsäure verdunstet, scheiden sich bei gewisser Concentration farblose zähe Tropfen aus, die allmählich Gruppen kleiner Prismen bilden.

*Selenmethyl* wurde durch Destillation von Selenkalium mit einer Lösung von methylschwefelsaurem Baryt bereitet. Um vortheilhaft Selenkalium zu erhalten, verwandelt man am zweckmässigsten das Selen vermittelst Salpetersäure in selenige Säure, dampft zur Trockne, neutralisirt die selenige Säure mit kohlensaurem Kali und dampft die Lösung mit Kohlenpulver zur völligen Trockniss; das in eine Retorte gefüllte Gemenge von Kohle mit dem selenigsauren Kali wird über Kohlenfeuer allmählich erhitzt und liefert unter lebhafter Feuererscheinung und halber Schmelzung Selenkalium. Dieses wurde, nachdem die Retorte zerschlagen, zur Lösung des methylschwefelsauren Baryts gegeben.

Das erhaltene Destillat, Selenmethyl ist röthlich gelb, leicht beweglich, schwerer als Wasser, von unangenehmem Geruch und leicht entzündlich. Es wird von Salpetersäure oxydirt und liefert eine Auflösung, welche beim Verdampfen wieder Stickoxyd entwickelt und sich möglicher Weise entzündet, bei gehöriger Vorsicht aber bis zur Syrupsdicke cencentrirt werden kann und dann zu farblosen Prismen erstarrt. Diese Krystalle sind wahrscheinlich *methylselenige Säure*, $\dot{H} + C_2H_3O\ddot{S}e_2$; sie reagiren stark sauer, riechen unangenehm, zerfliessen an der Luft, lösen sich leicht in Wasser und Alkohol, schmelzen bei 122° und erstarren krystallinisch. An der Luft erhitzt verbrennen sie mit blauer Flamme, im Glasrohr geben sie reizende Dämpfe, selenige Säure, Selen und ein gelbes Oel. Salzsäure verändert ihre Lösung nicht, schweflige Säure scheidet daraus dunkelgelbrothe übelriechende Tropfen von wahrscheinlich zweifachem Selenmethyl aus.

Die methylselenige Säure giebt mit Ammoniak ein krystallinisches, lösliches, mit Baryt ein ebenfalls krystallinisches unlösliches oder schwer lösliches Salz.

Das aus kohlensaurem Silberoxyd und der Säure bereitete Silbersalz ist wenig in kaltem, besser in heissem

Wasser löslich und aus letzterem in glänzenden Prismen zu erhalten. Es schwärzt sich rasch am Licht und zersetzt sich schon bei schwacher Hitze in Selen und Selensilber. Die Zusammensetzung desselben ist wahrscheinlich $\dot{A}gC_2H_3O\ddot{S}e_2$, obgleich der Silbergehalt etwas niedriger als die Rechnung verlangte, ausfiel.

Wenn eine Lösung der methylselenigen Säure mit Salzsäure vermischt und abgedampft wird, so bilden sich durchsichtige Prismen, die an der Luft nicht zerfliessen, in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, zwischen 88 bis 90° zu einem braunen Oel schmelzen und stark sauer reagiren.

Sie bestanden aus:

| | | | Ber. nach $\dot{H}+C_2H_3Cl\ddot{S}e_2$. |
|---|---|---|---|
| C | 7,2 | | 7,0 |
| H | 3,3 | | 2,4 |
| Cl | 20,7 | 21,0 | 20,8 |
| Se | 45,7 | | 46,3 |

und sind demnach *chlormethylselenige* Säure. Mit Basen zersetzt sich die Säure der Art, dass ihr Chlor gegen den Sauerstoff der Basen ausgetauscht wird und ein methylselenigsaures Salz neben dem Chlormetall entsteht.

Wahrscheinlich sind die von Joy aus dem Selenäthylchlorür erhaltenen schönen Krystalle (s. dies. Journ. LX, 116) die der methylhaltigen Säure entsprechende Aethylverbindung $\dot{H}+C_4H_5Cl\ddot{S}e_2$.

Die der Chlorverbindung entsprechende Bromverbindung krystallisirt in gelblichen, leicht schmelzbaren Prismen.

Die Jodverbindung ist eine schwere schwarz-grünliche glänzende Flüssigkeit, riecht sehr unangenehm, erstarrt nach längerer Zeit krystallinisch und ist in Jodwasserstoffsäure und in Jodkalium leicht löslich. In Alkohol gelöst verflüchtigt sie sich völlig mit dem verdunstenden Alkohol.

---

# XXIV.

# Umwandlung des Kohlenoxyds in Ameisensäure.

Von

**Berthelot.**

*(Compt. rend. t. XLI, 1855. (No. 22.) p. 955* und *t. LXII, 1856. (No. 9.) p. 447.)*

Von der Betrachtung ausgehend, dass Kohlenoxyd zur Ameisensäure in demselben Verhältniss steht, wie das ölbildende Gas zum Alkohol, indem die beiden Gase von den correspondirenden Verbindungen nur durch die Elemente von Wasser verschieden sind:

$$C_2H_2O_4 = C_2O_2 + 2HO,$$
$$C_4H_6O_2 = C_4H_4 + 2HO,$$

so wie, dass das Kohlenoxydgas durch Erhitzen der Ameisensäure mit concentrirter Schwefelsäure wie das ölbildende Gas aus dem Alkohol erhalten werden kann, habe ich versucht, das Kohlenoxyd auf ähnliche Weise in Ameisensäure umzuwandeln, wie ich das ölbildende Gas in Alkohol übergeführt habe. Statt aber die Fixation der Wasserelemente durch Schwefelsäure, welche sich mit dem Alkohol verbinden kann, zu erzielen, bediente ich mich des Kalis, welches sich mit der Ameisensäure verbinden kann.

In einen $^1/_2$ Liter fassenden Ballon bringt man **10** Grm. schwach befeuchtetes Kalihydrat, füllt dann den Ballon mit reinem Kohlenoxyd*) und schmilzt denselben über der Lampe zu. **10—12** dieser Ballons werden in einem Wasserbad **70** Stunden lang bis **100°** C. erhitzt. Nach dieser Zeit öffnet man die Ballons unter Quecksilber und findet, dass das Kohlenoxyd fast vollständig vom Kali absorbirt worden ist.

---

*) Entweder aus Oxalsäure oder aus einem Gemisch von Kreide und Kohle erhalten.

Der Inhalt des Ballons wird in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure übersättigt und destillirt. Das Destillat wird mit $\dot{P}b\ddot{C}$ gesättigt, gekocht und filtrirt. Aus dem Filtrat setzen sich beim Erkalten Krystalle von ameisensaurem Bleioxyd ab, die alle Eigenschaften des auf anderem Wege dargestellten Salzes haben, besonders die, in Berührung mit Schwefelsäure reines Kohlenoxyd zu liefern.

Die Beobachtung, dass das Kohlenoxyd in Berührung mit Kalihydrat dessen Wasser in sich aufnimmt und Ameisensäure bildet, führte mich darauf, zu versuchen, einige Reactionen, in welchen sich Kohlenoxyd entwickelt, so zu modificiren, dass sich das Gas im Entstehungsmomente mit Wasserelementen verbände, um so leicht und in Menge Ameisensäure zu erhalten.

Man weiss, wie umständlich die gewöhnliche Darstellungsweise der Ameisensäure mittelst Zucker oder Stärke und Schwefelsäure und Braunstein ist; wie sehr die Operation erschwert ist durch die Nothwendigkeit, grosse Gefässe anzuwenden. Die erhaltene Säure ist gemengt mit Nebenprodukten, so dass es nöthig ist, sie in Bleisalz zu verwandeln und dieses mehrmals umzukrystallisiren.

Ich habe ein Verfahren gefunden, die Säure in grosser Menge und auf leichte Art aus der Oxalsäure darzustellen.

Bekanntlich zerfällt die Oxalsäure beim Erhitzen in Kohlensäure, Wasser und Kohlenoxyd:

$$C_4H_2O_8 = C_2O_4 + C_2O_2 + H_2O_2.$$

Im Momente dieser Zersetzung treffen sich Kohlenoxyd und Wasser im Entstehungszustande und es bilden sich auch wirklich geringe Mengen von Ameisensäure, wie dies Gay-Lussac bei der trocknen Destillation der Oxalsäure schon nachgewiesen hat.

Um aber die Verbindung des Wassers mit dem Kohlenoxyd in diesem Falle vollkommen zu erzielen und dieselbe in reine Kohlensäure und Ameisensäure umzuwandeln, ist es nöthig, einen andern Körper zuzufügen, der durch Contact wirkt. Ich habe dazu das Glycerin für geeignet befunden.

Schon früher*) habe ich angegeben, dass Oxalsäure mit Glycerin bis 100° erhitzt, sich in Kohlensäure und bei dem Glycerin zurückbleibende Ameisensäure zerlegt:

$$C_4H_2O_8 = C_2O_4 + C_2H_2O_4.$$

Mein Verfahren ist folgendes:

In eine Retorte von 2 Liter Inhalt bringe ich 1 Kilogrm. käufliche Oxalsäure, 1 Kilogrm. syrupdickes Glycerin und 100—200 Grm. Wasser, verbinde eine Vorlage damit und erhitze sehr langsam auf 100°. Es beginnt bald eine lebhafte Gasentwicklung von reiner Kohlensäure und nach Verlauf von ungefähr 12—15 Stunden ist alle Oxalsäure zersetzt. Die Hälfte ihres Kohlenstoffs und Sauerstoffs hat sich in Form von Kohlensäure entwickelt. Etwas Wasser mit Ameisensäure beladen destillirt über, während die grösste Menge der letzteren bei dem Glycerin zurückbleibt. Man kann die Ameisensäure gleich durch Sättigen mit kohlensaurem Bleioxyd davon trennen, jedoch ist nachfolgende Methode besser.

Man bringt in die Retorte $^1/_2$ Liter Wasser und destillirt, unter Ersetzung des übergegangenen Wassers, bis 6—7 Liter Flüssigkeit überdestillirt sind. Im Destillat ist dann fast sämmtliche Ameisensäure, während in der Retorte reines Glycerin zurückbleibt, das zu weiteren Versuchen wieder benutzt werden kann.

Aus 3 Kilogrm. käuflicher Oxalsäure erhielt ich 1,051 Kilogrm. Ameisensäure.

Nach der Gleichung:

$$C_4H_2O_8 + 4HO = C_2O_4 + 4HO + C_2H_2O_4$$

müssten 3 Kilogrm. Oxalsäure 1,09 Kilogrm. Ameisensäure geben. Der sehr geringe Unterschied zwischen Berechnung und Versuch erklärt sich durch Verunreinigungen der Oxalsäure, die 2,7 p. C. betrugen.

Bei dieser leichten Darstellungsweise der Ameisensäure ist nur zu beachten, dass man die Operation nicht zu schnell und nicht bei höherer Temperatur vor sich

*) Dies. Journ. LXII, p. 136.

gehen lässt. Wenn man zu schnell verfährt und die Temperatur zu hoch steigt, so beschleunigt sich die Kohlensäure-Entwicklung, und so wie sie aufhört, erreicht die Masse bald die Temperatur von 190 bis 200° C.; nunmehr entwickelt sich reines Kohlenoxyd.

Die während der Zeit abdestillirte Flüssigkeit enthält nicht $^1/_{10}$ der Ausbeute an Ameisensäure.

Die Entwicklung des Kohlenoxyds tritt bei 200° ein, indem die in der Retorte vom Glycerin wie Ammoniak vom Wasser gelöste Ameisensäure zersetzt wird. Bei dieser Zersetzung ist das Glycerin nicht betheiligt, denn wird reine Ameisensäure in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden zwischen 200 und 250° erhitzt, so zersetzt sie sich in Wasser und Kohlenoxydgas.

Es kann auf diese Weise auch reines Kohlenoxyd dargestellt werden. Erhitzt man Oxalsäure statt mit Schwefelsäure mit Glycerin, so erhält man die beiden Gase, welche die Schwefelsäure gemischt giebt, einzeln, zuerst die Kohlensäure, dann das Kohlenoxyd. Das sich entwickelnde Kohlenoxyd ist so rein, dass es nicht mit Kali gewaschen zu werden braucht.

Die nach der angegebenen Weise erhaltene Ameisensäure ist völlig rein und frei von Oxalsäure. Aus 500 Grm. käuflicher Oxalsäure wurden nach diesem Verfahren 500 Grm. reines ameisensaures Bleioxyd erhalten.

Von dem in der Retorte zurückbleibenden Glycerin geht nur ein sehr kleiner Theil verloren, indem auf 1 Liter Wasser sich nur 1 Grm. davon mit verflüchtigt.

# XXV.

# Ueber eine neue Art der Bildung des Aethers uud seiner Homologen.

Von

**Ad. Wurtz.**

*(Ann. de Chim. et de Phys. 3e sér. t. XLVI, 1856, pag. 222.)*

Behandelt man trocknes Silberoxyd mit einer äquivalenten Menge Jodäthyl, so tritt augenblicklich Reaction ein. Es entsteht Jodsilber und Aether.

Man führt die Reaction am besten in einem zugeschmolzenen Ballon aus, den man in kaltes Wasser taucht. Ohne diese Vorsicht tritt so heftige Wärmeentwicklung ein, dass der Ballon zersprengt wird. In der Kälte geht die Doppelzersetzung langsam vor sich, so dass nach 1 bis 2 Tagen sich eine der angewendeten Menge des Jodäthyls entsprechende Menge Aether gebildet hat. Der durch Destillation im Wasserbade getrennte Aether wird zur Entfernung einer Spur Jodäthyl wiederholt mit einer kleinen Menge Silberoxyd geschüttelt.

Eben so reagirt das Jodmethyl auf das Silberoxyd.

Durch Behandeln eines Gemisches, das gleiche Aequivalente von Jodäthyl und Jodmethyl mit Silberoxyd enthielt, erhielt der Vf. den Aethylmethyläther Williamson's, eine ätherische Flüssigkeit, welche bei 11° kochte und alle Eigenschaften der Verbindung $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ besass. Mit den jodwasserstoffsauren Aethern der höheren Alkohole sind diese Reactionen weniger deutlich. Jodamyl reagirt ebenfalls auf Silberoxyd; neben Amyloxyd entstehen aber noch andere flüchtige Produkte. Im Entstehungsmomente scheint sich ein Theil des Amyloxyds in Amylalkohol und und Amylen zu zersetzen, wie folgende Gleichung zeigt:

$$\underbrace{(C_{10}H_{11})_2O_2}_{\text{Amyläther.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Amylalkohol.}} + \underbrace{C_{10}H_{10}}_{\text{Amylen.}}$$

Ueberdies scheint das in geringem Ueberschuss angewendete Silberoxyd bei der Temperatur, wobei das Produkt destillirt wird, eine reducirende Wirkung auf den entstandenen Amyläther auszuüben.

Unterwirft man das flüssige Produkt dieser Reaction der fractionirten Destillation, so geht anfangs eine sehr flüchtige Flüssigkeit über, welche alle Eigenschaften des Amylens hat. Bei 130° geht eine Flüssigkeit über, welche von Kalium unter Entwicklung von Wasserstoff energisch zersetzt wird. Es ist dies der Amylalkohol. Das Thermometer steigt dann allmählich auf 175°. Die zwischen 170 und 175° übergehende Flüssigkeit wurde besonders gesammelt, wiederholt rectificirt und dann zur Analyse verwendet. Sie besitzt einen angenehmen ätherischen Geruch, gänzlich verschieden von dem des Amylalkohols. Ihre Dichte ist bei 0° = 0,7994. Ihre Dampfdichte ist 5,535.

Gewichtsüberschuss des Ballons 0,386 Grm.
Temperatur des Bades 266°.
„ der Wage 15,5°.
Barometer 0,7672 M.
Rauminhalt des Ballons 159 C. C.
Zurückgebliebene Luft 0,3 C. C.

Die berechnete Dampfdichte, entsprechend der Formel

$$C_{20}H_{22}O_2 = 4 \text{ Vol.}$$

ist = 5,458.

Die Analyse dieser Flüssigkeit gab folgende Resultate:

0,263 Substanz gaben 0,324 Wasser und 0,724 Kohlensäure.

Diese Zahlen entsprechen folgender Zusammensetzung in 100 Theilen:

| | Gefunden. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 75,07 | $C_{20}$ | 75,94 |
| Wasserstoff | 13,67 | $H_{22}$ | 13,92 |
| Sauerstoff | — | $O_2$ | 10,14 |
| | | | 100,00 |

Mithin scheint die analysirte Flüssigkeit Amyläther gewesen zu sein, der ohne Zweifel mit einer kleinen

Menge eines Zersetzungsprodukts gemischt war, vielleicht mit kohlensaurem Amyläther, der bei der fractionirten Destillation kleiner Mengen sehr schwer davon zu trennen ist.

Nimmt man nach Williamson die Formel des Aethers zu:

$$(C_4H_5)_2O_2$$

an, so wird die Reaction des Jodäthyls auf das Silberoxyd durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2C_4H_5J + Ag_2O_2 = 2AgJ + (C_4H_5)_2O_2.$$

Bei derartigen Gleichungen entsprechen sich immer zwei Glieder. 2 Aeq. AgJ entsprechen 2 Aeq. Jodäthyl; 1 Aeq. Aethyloxyd muss 1 Aeq. Silberoxyd entsprechen.

Wenn also das Aequivalent des Aethers durch die Formel:

$$(C_4H_5)_2O_2$$

ausgedrückt ist, so ist die Formel des Silberoxyds

$$R_2O_2,$$

und dies ist die allen mit dem Silberoxyd vergleichbaren Oxyden zukommende Formel.

---

# XXVI.

# Verwandlungen des Naphthalidins (Naphthalamins).

Die leichte Ueberführbarkeit der nitrirten Kohlenwasserstoffe in Basen vermittelst Eisen und Essigsäure hat A. W. Hofmann (*Chem. Gaz.* No. 322, pag. 119) dazu veranlasst, die Derivate mehrer Basen genauer zu untersuchen und unter diesen ist zuerst das Naphthalidin oder richtiger Naphthalamin gewählt. Will. Perkin ist mit dem Verhalten des Naphth. gegen Chlorcyan beschäftigt und die bis jetzt erhaltenen Resultate sind folgende:

Geschmolzenes Naphthalamin absorbirt sehr begierig Chlorcyangas und verwandelt sich in eine schwarze, harzähnliche Masse, welche die chlorwasserstoffsaure Verbin-

dung des *Menaphthalamins* ist. So hat man diese neue Base genannt nach Analogie des Melanilins. Durch Kali ausgeschieden und wiederholt aus Alkohol krystallisirt besteht die Base aus

$$C_{42}H_{17}N_3$$

und hat sich demnach so gebildet: $2.C_{20}H_9N$ und $C_2NCl = C_{42}H_{17}N_3HCl$

Die obige Zusammensetzung wurde ermittelt durch Analyse der chlorwasserstoffsauren Verbindung und deren Doppelsalz mit Platinchlorid, welches aus $C_{42}H_{17}N_3HCl + PtCl_2$ besteht.

Das Menaphthalamin absorbirt zwei Aequivalente Cyangas und bildet damit eine ledergelbe krystallinische Substanz von schwach basischen Eigenschaften, welche *Decymenaphthalamin* genannt worden ist und aus $C_{46}H_{17}N_5 = C_{42}H_{17}N_3 + Cy$ besteht. Sie ist unlöslich in Wasser, schwach löslich in Aether und Alkohol, leicht löslich in Säuren. Wird die Lösung in Säuren sogleich nach ihrer Bereitung mit Kali versetzt, so fällt die Base unverändert heraus, nach einiger Berührung aber mit dem Alkali scheidet sich ein gelber Körper aus, der die Zusammensetzung $C_{46}H_{15}N_3O_4$ hat und nach der Analogie des in der Anilinreihe correspondirenden Stoffs *Menaphthoximid* genannt werden muss. Seine Entstehung erklärt sich so: $C_{46}H_{17}N_5$, $4\dot{H}, 2HCl = C_{46}H_{15}N_3O_4$ und $2NH_4Cl$ und wird bestätigt durch den reichlichen Ammoniakgehalt der Mutterlauge von seiner Darstellung.

Man kann das Menaphthoximid als ein um 4 At. Wasser ärmeres zweifach-oxalsaures Menaphthalamin betrachten, denn letzteres zerfällt durch Kali in Menaphthoximid und oxalsaures Kali $C_{42}H_{17}N_3\dot{H}\ddot{C} + \dot{H}\ddot{C} - 4\dot{H} = C_{46}H_{15}N_3O_4$.

Die vollkommene Analogie im Verhalten des Naphthalamins gegen Chlorcyan mit den Anilin ergiebt sich aus der parallelen Zusammenstellung der Produkte

| Anilinreihe | | Naphthalaminreihe | |
|---|---|---|---|
| Anilin | $C_{12}H_7N$ | Naphthalamin | $C_{20}H_9N$ |
| Melanilin | $C_{26}H_{13}N_3$ | Menaphthalamin | $C_{42}H_{17}N_3$ |
| Dicymelanilin | $C_{30}H_{13}N_5$ | Dicymenaphthalamin | $C_{46}H_{17}N_5$ |
| Melanoximid | $C_{30}H_{13}N_3O_4$ | Menaphthoximid | $C_{46}H_{15}N_3O_4$ |

Man darf daher auch bei der trocknen Destillation des Menaphthoximids die der Anilocyansäure analoge Naphthocyansäure $C_{22}H_8NO_2$ erwarten. Es bilden sich dabei Dämpfe von durchdringendem Geruch,. aber zu genauerer Untersuchung reichte bis jetzt das Material nicht aus.

---

# XXIV.
# Zur Kenntniss des Lophins.

Die neue Methode zur Darstellung dieser Base (d. dies. Journ. LXV, 245.) haben E. Atkinson u. A. Gössmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVII, 283) ein wenig abgeändert. Sie vermischten das Gemenge von Kalkhydrat und schwefligsaurem Ammoniak-Bittermandelöl mit der Hälfte Aetzkalk und destillirten in einer mehr kugelförmigen unten mit Lehm beschlagenen Glasretorte, deren 6 Zoll langer Hals in den einen Tubulus einer Vorlage mündete, während der andere Tubulus ein zweimal rechtwinklig gebogenes Rohr, mit Wasser abgesperrt enthielt. Die Retorte wird gleich beim Beginn der Operation, soweit als sie mit Substanz gefüllt ist, mit glühenden Kohlen umlegt, damit die Hitze schnell sich steigere. Am reichlichsten fällt die Ausbeute aus, wenn nicht mehr als 10—15 Grm. der Bittermandelölverbindung mit den 5—6fachen des Kalkgemisches auf einmal der Destillation unterworfen werden. Es tritt nur im Anfang eine geringe Menge Amarin auf und dann entwickelt sich nur Lophin neben etwas Ammoniak. Die ersten Antheile Lophin, welche im Retortenhals erstarren, sind durch eine unbedeutende Menge einer kohlenstoffreicheren Substanz, wahrscheinlich Amaron, verunreinigt, entstanden durch Zersetzung des Amarins und daher rühren die Differenzen im Gehalt der bisherigen Analysen des Lophins.

Gereinigt wird das Lophin folgendermassen: Man digerirt das Destillationsprodukt zuerst mit schwachen Alkohol, um Amarin und ölartige färbende Beimengungen

wegzuschaffen, löst hierauf den Rückstand in heissem Alkohol, entfärbt die Lösung mit Thierkohle und lässt krystallisiren. Die Krystalle werden in Weingeist mit Salzsäure gelöst und durch Ammoniak heiss übersättigt und die dabei ausgeschiedene Base aus Alkohol umkrystallisirt.

Eigenschaften der Base: bei langsamen Erkalten scheidet sie sich in langen büschelförmigen Nadeln mit dem Glanze des Caffeïns aus; die Krystalle, anfangs durchscheinend, werden mit Beibehaltung ihres Glanzes opalisirend, sind geruch- und geschmacklos, schwer in Aether und Wasser, leichter in Alkohol löslich, reagiren kaum alkalisch, sublimiren bei 250°, schmelzen bei 265° und verflüchtigen sich unzersetzt in Gestalt der Benzoësäureform. Die alkoholische Lösung der Base, so wie ihrer Verbindung mit Schwefelsäure und Salzsäure, zeigen innere Dispersion, aber keine Circularpolarisation.

Die Analysen des von verschiedenen Bereitungsweisen herrührenden Lophins gaben folgende Zusammensetzung

| | | | | | | | | berechnet |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 84,82 | 84,71 | 84,74 | 84,84 | 84,56 | — | — | 84,84 |
| H | 5,69 | 5,65 | 5,79 | 5,35 | 5,60 | 5,70 | — | 5,72 |
| N | — | — | — | — | — | — | 9,47 | 9,42 |

entsprechend der Formel $C_{42}H_{17}N_2$.

Die frühern Analytiker haben die Formeln $C_{46}H_{17}N_2$, $C_{46}H_{16}N_2$, (Laurent) $C_{44}H_{16}N_2$ (List) und $C_{21}H_8N$ (Fownes) aufgestellt, welche alle einen zu grossen Kohlenstoffgehalt voraussetzen, nur die letzte Formel stimmt, verdoppelt, bis auf 1 At. H mit der obigen überein, und da Fownes die Substanz als Destillationsprodukt des Amarins (Benzolins) Pyrobenzolin nannte, so ist zufolge ihrer Abstammung und Zusammensetzung über ihre Identität mit Lophin gar kein Zweifel.

Die schwach basischen Eigenschaften des Lophins veranlassen leicht die Entstehung basischer Salze, wiewohl die Base gut characterisirte Salze selbst mit den stärkeren Säuren giebt. Folgendes sind die dargestellten Salze:

*Chlorwasserstoffsaures Lophin* scheidet sich aus der heiss gesättigten Lösung der Base nach Uebersättigung mit Salzsäure beim Erkalten in durchsichtigen Nadeln aus, die

nach einiger Zeit in der Mutterlauge in kleine undurchsichtige Prismen zerfallen. Vielleicht beruht diese Umänderung auf einer Wasserabgabe. Die Verbindung reagirt schwach sauer, löst sich in Alkohol und Wasser leichter als die reine Base und besteht aus $C_{42}H_{17}N_2HCl + \dot{H}$.

Das *Platinchloriddoppelsalz*, $C_{42}H_{17}N_2HCl + PtCl_2$, scheidet sich bei Zusatz einer verdünnten alkoholischen Platinchloridlösung zu einer warmen mässig concentrirten des salzsauren Salzes in Nadeln oder als orangegelbes krystallinisches Pulver aus. Es ist leicht in Alkohol löslich.

*Lophinplatinchlorid* $4.(C_{42}H_{17}N_2) + 3PtCl_2$ scheidet sich als hellorangegelbe krystallinische Masse aus, wenn concentrirte alkoholische Lophinlösung mit concentrirter neutraler alkoholischer Platinchloridlösung vermischt wird.

*Jodwasserstoffsaures Lophin* bildet deutlich grosse Nadeln oder aus stark saurer Lösung krystallinische Körner, $C_{42}H_{17}N_2HJ$, ist noch leichter in Alkohol und Aether löslich als das vorige Salz und wird wie dieses dargestellt.

*Schwefelsaures Lophin* scheidet sich aus saurer Lösung beim allmähligen Verdunsten in langen und breiten rhombischen verwitternden Tafeln aus, sonst in derben Nadeln, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol immer basischer werden und zuletzt ihre Säure fast vollständig verlieren.

*Salpetersaures Lophin* erhält man aus der alkoholischen concentrirten Lösung der Base nach Zusatz von Salpetersäure in Blättchen, $C_{42}H_{17}N_2\dot{H}\ddot{\ddot{N}}$, die mit concentrirter Salpetersäure übergossen ölartig werden.

*Lophin-salpetersaures Silberoxyd*, $C_{42}H_{17}N_2 + \dot{A}g\ddot{\ddot{N}}$, erstarrt als krystallinischer Brei, wenn eine heiss gesättigte alkoholische Lophinlösung mit mässig concentrirter alkoholischer Lösung von $\dot{A}g\ddot{\ddot{N}}$ vermischt wird. Aus Alkohol umkrystallisirt scheidet sich die Verbindung in ziemlich grossen Nadeln ab, die der oben angeführten Formel nach zusammengesetzt sind. Wiederholt man jedoch das Umkrystallisiren aus Alkohol, so zerfällt die Verbindung während des Siedens in ein schwer lösliches krystallinisches Pulver, $2.C_{42}H_{17}N_2 + 3.\dot{A}g\ddot{\ddot{N}}$, und eine leichter lösliche Ver-

bindung, die in blendenden Nadeln $2.C_{42}H_{17}N_2 + \dot{A}g\ddot{\ddot{N}}$ krystallisirt.

Bei den Versuchen, welche zur Entscheidung der Frage führen sollten, zu welcher Kategorie von Basen das Lophin gehöre, ergab sich das Resultat, dass es eine Ammoniumbase sei, in welcher man 3 Atome Benzoyl und 1 Atom Amid als Ersatzmittel des Wasserstoffs annehmen kann:

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5 \\ C_{14}H_5 \\ C_{14}H_5 \\ NH_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Denn weder bei 100°, noch durch längere Berührung zersetzen sich Lophin und Jodäthyl, so dass die Elemente des Aethyls in die Verbindung mit Lophin einträten, sondern das Lophin zerlegt nur einen kleinen Theil von Jodäthyl unter Bildung von Alkohol, ähnlich wie man es beim Narcotin beobachtet hat.

---

## XXVIII.
## Thioformylsäure.

Die krystallisirte Verbindung, welche Wöhler (s. dies. Journ. LXIII, 192) als Nebenprodukt bei der Darstellung der Ameisensäure erwähnt, haben Limpricht u. Ritter (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVII, 361) in grösserer Menge dargestellt und mit dem Namen *Thioformylsäure* bezeichnet. Man erhält die reichlichste Ausbeute, wenn ameisensaures Bleioxyd bei 200—300° durch trocknes Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Aus dem Destillat scheidet sich die Verbindung in Nadeln aus und aus der Mutterlauge gewinnt man durch Abdestilliren der Ameisensäure noch mehr. Ist sie nicht farblos, nachdem sie mit kaltem Wasser ausgewaschen war, so krystallisirt man sie aus viel heissem Alkohol um. Aus 1 Pfund $\dot{P}b\bar{F}$ bekommt man immer nur einige Grammen.

Die Zusammensetzung derselben ist von den Verf. zu $C_2H_2O_2S_2$ angegeben, womit zwar die Schwefelbestimmung wohl übereinkommt, aber die Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen durchaus nicht. Die Resultate waren

| | berechnet | | gefunden. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 19,3 | 26,1 | 25,7 | 23,1 | | |
| H | 3,2 | 5,6 | 4,7 | 6,3 | | |
| O | 25,9 | — | — | — | | |
| S | 51,6 | — | — | — | 51,2 | 52,5 |

Die Eigenschaften der Thioformylsäure sind folgende: Feine Nadeln, die bei etwa 120° schmelzen, aber schon in niedrigerer Temperatur sublimiren, schwach knoblauchartiger Geruch, nicht in Wasser, in kochendem Weingeist und Aether ziemlich gut löslich, in der Kälte kaum, verflüchtigt sich mit den Weingeistdämpfen. In concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird die Thioformylsäure zersetzt, in Salzsäure nicht, in Essigsäure löst sich davon etwas auf und setzt sich beim Erkalten wieder ab. In verdünnter Schwefelsäure bei Anwesenheit von $\dot{P}\ddot{b}$ oder $\dot{K}\ddot{C}r$ wird sie ebenfalls zerlegt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich Schwefelkalium und bei Zusatz von Säuren wird Knoblauchgeruch bemerkbar. Schwefelammonium ist ohne Einwirkung.

Die alkoholische Lösung der Säure wirkt nicht auf Lackmus, wird nicht durch Eisenchlorid, aber durch $\dot{P}b\bar{A}$ gelblich und durch $\dot{A}g\ddot{\bar{N}}$ weiss gefällt; beide Niederschläge schwärzen sich, ersterer in der Wärme, letzterer schon in der Kälte.

Die Entstehung der Säure aus Ameisensäure ist durch folgende Gleichung ausdrückbar $C_2H_2O_4$ und $2HS = C_2H_2O_2S_2$ und $2HO$.

Jedenfalls verdient diese Substanz noch nähere Untersuchung.

# XXIX.

## Darstellung der Aldehyde aus den Säuren $C_nH_nO_4$.

Es ist bekannt, dass bei Darstellung der Acetone zugleich eine mit den Aldehyden isomere, aber doch von ihnen verschiedene Substanz sich bildet (z. B. Propylal, Valeral etc.), dass man ferner Acetone zusammengesetzter Art erhält, wenn die Kalksalze zweier Säuren der Gruppe $C_nH_nO_4$ zugleich und innig gemengt der trocknen Destillation unterworfen werden (z. B. $C_{12}H_{12}O_2$ aus $\dot{C}aC_4H_3O_3 + \dot{C}aC_{10}H_9O_3$).

Betrachtet man die Säuren $C_nH_nO_4$ als $C_2H_2O_4$ in denen 1 At. H durch das Alkoholradical der nächst niedrigern Reihe ersetzt wird, so kann man die Acetone als bestehend aus dem Radical der einen Säure und dem Alkoholradical der andern ansehen z. B. $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Ca\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Ca\end{matrix}\right\}O_2 = 2\dot{C}a\ddot{C}$ und $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}$ oder $\left.\begin{matrix}C_2[C_2H_3]O_2\\Ca\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_2[C_2H_3]O_2\\Ca\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2[C_2H_3]O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}$ und $2\dot{C}a\ddot{C}$. Aehnlich bei zusammengesetzten Acetonen $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Ca\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\Ca\end{matrix}\right\}O_2 = 2\dot{C}a\ddot{C}$ und $\left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}$ oder $\left.\begin{matrix}C_2[C_2H_3]O_2\\Ca\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_2[C_8H_9]O_2\\Ca\end{matrix}\right\}O_2 = 2.\dot{C}a\ddot{C}$ und $\left.\begin{matrix}C_2[C_2H_9]O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2[C_2H_3]O_2\\C_8H_9\end{matrix}\right\}$

Wenn aber das Kalksalz irgend einer Säure der höhern Glieder von $C_nH_nO_4$ mit dem des niedrigsten, nämlich der Ameisensäure, destillirt wird, so tritt an die Stelle des einen Alkoholradicalatoms in dem Aceton 1 At. H und man erhält das Aldehyd der betreffenden Säure, indem der Kohlenstoff der Ameisensäure völlig oxydirt wird, z. B. $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Ca\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_2HO_2\\Ca\end{matrix}\right\}O_2 = 2\dot{C}a\ddot{C}$ und $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}$

Nach dieser Voraussetzung haben Limpricht u. Ritter verschiedene Aldehyde darzustellen versucht (Ann.

d. Chem. u. Pharm. XCVII, 368) und es ist ihnen auch gelungen einige derselben, z. B. das Acetaldehyd, in merkbarer Quantität zu erhalten, um ihre Eigenschaften zu verificiren, andere aber wurden stets mit fremden Produkten mehr oder weniger stark verunreinigt gewonnen.

Das *Propylaldehyd* $C_6H_6O_2$, aus propionsaurem und ameisensaurem Kalk dargestellt, hatte einen Siedepunkt von 48—55°, während das aus butteressigsaurem Kalk erhaltene Propylal bei 66° siedet. Die Zusammensetzung im Kohlegehalt weicht von der berechneten um 4 p. C. ab.

Vom *Valeraldehyd* $C_{10}H_{10}O_2$ wurde die Verbindung mit $\dot{N}a\ddot{S}_2$ dargestellt und die Krystalle auf ihren Schwefelgehalt untersucht, der mit der Berechnung gut übereinstimmte.

Der *Oenanthaldehyd* wurde mit $\dot{N}a\ddot{S}_2$ in Blättchen erhalten, welche das bekannte Aussehen der schwefligsauren Oenanthverbindung hatten und auch bei der Zersetzung durch Säuren ein Oel vom Geruch des Oenanthals lieferten.

Der *Caprylaldehyd*, besass den Geruch dieser Substanz und gab auch mit $\dot{N}a\ddot{S}_2$ eine krystallinische Verbindung.

Die letztern beiden konnten nicht der Analyse unterzogen werden, da sich zu viel fremde Beimengungen darin befanden. Ueberhaupt würde es wohl in den seltensten Fällen zweckmässig sein, nach dieser Methode Aldehyde darzustellen.

---

# XXX.

## Anisoïnsäure.

Die allgemeine Annahme, dass bei Einwirkung der Salpetersäure auf Anisöl sich sogleich Anisaldehyd und Oxalsäure bilden ($C_{20}H_{12}O_2 + 12O = C_{16}H_8O_4, 2.\dot{H}\ddot{C}$ und $2\dot{H}$), hat Limpricht nicht bestätigt gefunden (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVII, 364.) Es bildet sich vielmehr zuerst,

wenn das in der Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht erwärmte Anisöl eben zu Boden gesunken ist, eine andere Säure, welche Limpricht u. Ritter genauer untersucht haben und *Anisoïnsäure* nennen.

Wenn das in der Salpetersäure untergesunkene Oel mit $\dot{N}a\ddot{S}_2$ behandelt wird, so scheidet sich das Natronsalz der Anisoïnsäure krystallinisch aus. Die Zusammensetzung der Säure ist $\dot{H}C_{20}H_{17}O_{11}$ und ihre Entstehung aus Anisöl folgende: $C_{20}H_{12}O_2 + 6\dot{H} + 4O = C_{20}H_{18}O_{12}$. Sie wurde bisher nur aus Sternanisöl gewonnen, aber sie wird sich wohl eben so gut auch aus Fenchelöl, Esdragonöl und Anisöl darstellen lassen.

Die freie Säure, aus dem Baryt oder Silbersalz abgeschieden, krystallisirt aus wässriger Lösung in kleinen Blättchen oder langsam verdunstet in dicken Tafeln, ist sehr leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether, reagirt stark sauer, schmilzt bei etwa 120° und zersetzt sich in stärkerer Hitze.

Das *Natronsalz* bildet undeutliche warzenförmige Krystallgruppen und ist leicht in Wasser löslich. Es besteht, bei 100° getrocknet aus $\dot{N}aC_{20}H_{17}O_{11}$, enthält in 100 Th. 8,9 p. $\dot{N}a$, gefunden 8,9 p. C.

Das *Barytsalz* wurde aus dem Natronsalz erhalten, indem dieses mit Schwefelsäure zur Trockne verdunstet, mit absol. Alkohol ausgezogen und die Lösung mit kohlensaurem Baryt gesättigt wurde. Es scheidet sich beim Verdunsten dem Natronsalz ähnlich aus und besteht bei 100° getrocknet aus $\dot{B}aC_{20}H_{17}O_{11}$. Die Analyse lieferte folgende mit dieser Zusammensetzung übereinstimmende Zahlen

| | Berechnet. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 39,8 | 39,65 | 39,23 | | | |
| H | 5,6 | 5,33 | 5,54 | | | |
| Ba | 22,5 | — | — | 22,16 | 22,27 | 22,75 |
| O | 32,1 | — | — | | | |

Das *Silbersalz*, sowohl durch Zersetzung des Barytsalzes mit $\dot{A}g\ddot{S}$, als auch durch Digestion der Säure mit $\dot{A}g\ddot{C}$ erhalten, ist leicht in Wasser löslich, krystallisirt warzig und wird leicht schwarz, wenn es feucht ist.

# XXXI.

## Ueber Muschelschaalen, Byssus und Chitin.

Die Schaalen der Acephalen bestehen nach J. Schlossberger (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVIII, 99), welcher zunächst die Austern untersucht hat, aus dreierlei Bestandtheilen, die mechanisch von einander trennbar sind: a, einer innern glänzenden weissen Lage (Perlmutterschicht); b, einer braunen, harten Schicht, die schuppenförmige, dachziegelartig über einander liegende Blätter bildet und c, einer kreideweissen, glanzlosen, zerreiblichen Masse, hie und da zwischen den Schaalenlamellen eingelagert, namentlich in der Nähe des Muskeleindrucks unter der Perlmutterschicht. Alle drei Bestandtheile enthalten ein organisches Skelett, das von a und c ist farblos, undeutlich gestreift oder structurlos, das von b zellig und stark gefärbt.

Die Zusammensetzung der drei Bestandtheile, bei 120° getrocknet, war

| | $\dot{C}a\ddot{C}$ | Organ. Materie. | Andre Salze (Verlust). |
|---|---|---|---|
| In a, | 94,7 p. C. | 2,2 | 3,1 |
| | 98,2 „ | 0,8 | 0,8 |
| In b, | 89,09 „ | 6,27 | 4,64 |
| In c, | 88,59 „ | 4,70 | 6,71 |

Stets fanden sich geringe Mengen Phosphorsäure und Alkalien in den Schaalen, auch Spuren von Kieselerde, Schwefelsäure, zuweilen auch von Eisenoxyd, Fluor und Jod dagegen nicht.

Die organische Materie, welche bei der Behandlung grösserer Mengen Austerschaalen mit verdünnter Salzsäure zurückbleibt, besteht theils aus braunen Häuten, theils aus weissgrauen Flocken. Letztre gehören den Schichten a und c an und sind zu gering um zu einer genauern Untersuchung hinreichendes Material zu bieten; aber sie unterscheiden sich von den braunen Häuten wesentlich dadurch, dass sie in sieden-

der starker Kalilauge erst gelb dann braun sich färben und schliesslich beinahe völlig sich lösen.

Die braunen Häute waren in Wasser (auch bei mehren Atmosphären Druck im Papinschen Topf), Alkohol, Aether, concentrirter Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren unlöslich, in siedender Schwefelsäure mit gelber, in concentrirter kochender Salzsäure mit brauner Farbe löslich, in warmer Salpetersäure zerbröckelten sie und lösten sich allmählig. An 50procentige Kalilauge geben sie namentlich bei längerem Kochen 46 p. C. ihres Gewichts ab; der Rückstand bestand aus bräunlichen Häuten, die ohne Schmelzung mit Geruch nach verbranntem Horn verkohlten, schwefelfrei waren, 16—16,7 p. C. Stickstoff enthielten und 1 p. C. Asche ($\dot{C}a\ddot{C}$ und Spur $\ddot{F}e$) hinterliessen. Daraus folgt, dass diese Substanz keineswegs mit dem Chitin der Insecten der Crustaceen identisch ist; sie enthält in 100 Th.

| | |
|---|---|
| C | 50,7 |
| H | 6,5 |
| N | 16,7 |

und hat ihrer Zusammensetzung nach die grösste Aehnlichkeit mit Frémy's Conchiolin. Der in Kali gelöste Antheil liess sich durch keine Säure wieder ausscheiden, war stickstoffhaltig, gab keine Reaction auf Proteïnkörper und ähnelte am meisten dem Stoff, den Frerichs in den Mutterblasen von *Echinococcos* und der Verf. als einen Bestandtheil des *Byssus* fand.

Der *Byssus* von *Pinna nobilis* (in Spiritus aufbewahrt) bestand aus braunen Fäden, die an Wasser (im Papinschen Topf behandelt) etwas einer gelblichen Materie abgaben, weder leimend noch gelatinirend, aber durch Gerbsäure flockig fällbar. Aether und Alkohol zogen aus den Fäden nur 0,2 p. C., concentrirte Essigsäure nichts aus.

In kalter und selbst siedender Kalilauge von 20 p. C. ist der Byssus fast unveränderlich, nach längerem Sieden mit 50 procentiger Lauge quellen die Fäden auf und verlieren an Substanz, die aber durch Säuren aus der Lösung nicht wieder herausfällt.

Der Rückstand von der Behandlung mit Kali bleibt

gelbbraun, wird nach dem Auswaschen wieder wie vorher, aber mürbe und brüchig. Dass Scharling den Byssus in Kali löslich fand, muss wohl in einem andern Zustand seinen Grund haben, vielleicht hatte er frischen in der ersten Zeit seiner Absonderung untersucht.

In starker Salpetersäure färben sich die Fäden strohgelb und lösen sich allmählich in der Wärme zu einer gelben Flüssigkeit, die nach Neutralisation mit Ammoniak durch Gerbsäure und Bleiessig gefällt wird. Starke Salzsäure löst etwas von den Fäden im Kochen mit brauner Farbe. In englischer Schwefelsäure färben sie sich nach einiger Zeit roth, verlieren aber beim Auswaschen mit alkalischem Wasser diese Farbe wieder; in siedendem Vitriolöl lösen sie sich zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit, die durch Ammoniak neutralisirt von Gerbsäure gefällt wird.

In Jodtinctur verändern sich die Fäden nicht und bei nachherigem Zusatz von $\dot{H}\ddot{S}$ werden sie rothbraun. Chlorkalk bleicht sie, Kalilauge stellt die Farbe wieder her.

Erhitzt verkohlen die Fäden ohne zu schmelzen.

Der gereinigte, mit Alkohol, Wasser und verdünnter Säure ausgekochte Byssus enthielt 13,9—13,5 p. C. N, der mit starkem Kali kochend erschöpfte Rückstand 12,2—12,6 p. C. N.

Aus den angeführten Thatsachen ergiebt sich, dass, wie jetzt die Untersuchungen des Chitins stehen, der in Kali unlösliche Theil von den Austerschaalen und vom Byssus nicht als Chitin zu betrachten ist. Denn wenn sie auch sonst viel Aehnlichkeit mit Chitin im Verhalten gegen Kali und andere Reagentien haben, so unterscheiden sie sich doch von letzterem durch den viel grösseren Stickstoffgehalt. Ueberhaupt scheint auch zwischen den bis jetzt Chitin genannten Stoffen noch ein Unterschied zu bestehen und die blosse Unlöslichkeit in Kali kann selbst kein Unterscheidungsmerkmal des Chitins von alter Hornsubstanz mehr sein.

Ob das Chitin stickstoffhaltig sei oder nicht, darüber sind die Acten noch nicht geschlossen und es scheint, als

der Begriff Chitin überhaupt anfängt unbestimmt zu rden. Die neuen Untersuchungen Frémy's an den ustaceen und anderen Wirbellosen, stellen Chitin als ckstofffrei hin, entgegengesetzt ist das Resultat der Unsuchungen von Lassaigne, Payen, Children, Daell, Schmidt, Lehmann und dem Verf. Letzterer obachtete ausserdem am Crustaceen-Chitin eine noch ht angeführte Eigenschaft, dass es nämlich, ein Jahr ter Wasser aufbewahrt, allmälich erweicht und in eine leimige Masse verwandelt, theilweis auch gelöst ist; bei entwickelt sich ein eigenthümlicher Geruch, verieden von dem faulender Gewebesubstanzen. Im nalichen Zustande schützen augenscheinlich die bedeuden Mengen Kalk das Chitin vor der Verwesung in sser.

---

## XXXII.

## Die chemischen Bestandtheile einiger Drüsensäfte.

Ueber diesen Gegenstand hat E. v. Gorup-Besanez nn, d. Chem. und Pharm. XCVIII, 1) Untersuchungen anstellt, deren Resultat wir nachstehend mittheilen.

Der Verf. hat die Thymus-, Schild-, Bauchspeicheldrüse d Milz des Kalbes und Rindes und nebenher vergleiend Leber, Lunge und Nieren derselben Thiere in das reich seiner Untersuchung gezogen. Die Methode der alyse war im Allgemeinen folgende: die Substanz (10 30 Pfund) wurde zerkleinert, mit kaltem Wasser erhöpft, das saure Filtrat durch wiederholtes Aufkochen n Albumin und rothem Farbstoff befreit und die von n Coagulis abgepresste Flüssigkeit im Wasserbad verumpft. Sie war stets sauer, hellgelb, bei der Milz braunelb, und wurde mit Aetzbaryt so lange versetzt, als noch n Niederschlag entstand. Letzterer, hauptsächlich aus lphat und Phosphaten bestehend, wurde auf Hypoxan-

thin und Harnsäure untersucht; das Filtrat dagegen eingedampft und zur Krystallisation hingestellt. Alle Untersuchungsgegenstände waren frisch.

*Leucin und Tyrosin.* Leucin fand sich in der Thymusdrüse des Kalbs, der Schilddrüse des Ochsen, am reichlichsten in der Milz und Bauchspeicheldrüse des Ochsen, wahrscheinlich auch in der Rindsleber. Der Verf. hat früher (s. dies. Journ. LXII, 102) unter den Namen Thymin eine Substanz beschrieben, welche er jetzt als Leucin erkannt hat. Um dieses aus der Kalbsthymus zu gewinnen, schlägt er statt des frühern ein kürzeres Verfahren ein: die vom Barytniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zum dünnen Extract im Wasserbade eingedampft, mit kaltem Alkohol von 0,82 erschöpft und das alkoholische Filtrat zur Syrupsconsistenz verdampft; nach einigen Tagen scheidet sich das durch die Anwesenheit extractartiger Materien leicht in Alkohol gelöste Leucin in körnigen Massen ab, die abgepresst und wiederholt aus siedendem Weingeist von 0,82 umkrystallisirt werden.

Dass die aus den verschiedenen Geweben dargestellten Portionen Leucin mit dem sonst als Leucin bekannten Stoff identisch waren, lehrte das Resultat der Analyse. Es wurde gefunden

| | Aus Thymus. | | Aus Milz. | Aus Pancreas. | | Berechnet |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 54,94 | 54,88 | 54,66 | 54,32 | $C_{12}$ | 54,96 |
| H | 9,93 | 9,97 | 10,00 | 10,09 | $H_{12}$ | 9,92 |
| N | 10,83 | — | — | 10,80 | N | 10,68 |
| O | — | — | — | — | $O_4$ | 24,44 |

Bei dem aus dem Extract der Milz sich ausscheidenden Leucin findet sich stets noch ein Stoff, der in Weingeist von 0,82 viel schwerer löslich ist als Leucin. Der Verf. glaubte Tyrosin vermuthen zu dürfen, allein dagegen sprachen nicht nur die negativen Resultate der Reactionen mit Schwefelsäure und Eisenchlorid, und mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, sondern auch die Zahlen der Analyse, welche weniger Kohlenstoff und mehr Stickstoff ergaben. Aber auch der in Weingeist leichter löslichere Antheil ist kein reines Leucin, sondern enthält neben diesem noch einen andern Stoff, welcher stickstofffrei oder

stickstoffärmer als Leucin ist (vielleicht Inosit?). Ueberhaupt ist es dem Verf. nicht geglückt, in Thymus, Thyreoïdea, Leber, Nieren, Lunge und Milz des Rindes auch nur eine Spur Tyrosin zu entdecken und nur einmal fand er es in der Pancreas des Ochsen.

*Ein Homologon des Leucins.* Der eben erwähnte, das Leucin der Milz begleitende, in kochendem Weingeist schwerer lösliche Körper kommt reichlicher in dem aus der Bauchspeicheldrüse dargestellten Leucin vor und wird desshalb besser aus diesem gewonnen. Man erhält ihn aus dem bei der ersten Behandlung mit Weingeist ungelöst gebliebenen Rückstand rein, wenn dieser wiederholt mit Weingeist von 0,82 ausgekocht und die Lösung heiss filtrirt wird. Aus dem Filtrat scheidet er sich in sternförmig gruppirten Prismen aus. Je öfter diese umkrystallisirt werden, desto reiner wird die Verbindung, namentlich sind es die beim Erkalten zuerst ausgeschiedenen Antheile.

Eigenschaften: farblose, glänzende Prismen, trocken undurchsichtig; aus Wasser krystallisirt farrenkrautähnlich wie milchsaurer Kalk. Geruchlos, schmeckt scharf bitterlich. Verbrennt auf Platinblech mit bläulicher Flamme ohne Rückstand. In der Glasröhre schmilzt er und sublimirt theilweis, theilweis zersetzt er sich und giebt nach Häringslake riechende Dämpfe. Leichter als Wasser, darin löslich, unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung reagirt neutral. Entwickelt mit $\dot{C}a\dot{H}$ und Kalilauge erwärmt kein Ammoniak. Löst sich in Säuren und verbindet sich damit zu Salzen, die leichter löslich sind als die Leucinsalze und nicht verwittern, sondern zerfliessen. Nur die salzsaure Verbindung konnte in Nadeln und die salpetersaure in Blättern krystallisirt erhalten werden; beide lösen sich auch in Alkohol. Ein Doppelsalz mit Platinchlorid konnte nicht dargestellt werden, während Leucin ein solches leicht eingeht.

Die Analyse des dem Leucin homologen Körpers lieferte die Zusammensetzung

$$C_{10}H_{11}NO_4.$$

In 100 Theilen:

| | | | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| C | 51,68 | 51,44 | 51,28 |
| H | 9,44 | 9,49 | 9,40 |
| N | 12,28 | 11,65 | 11,96 |
| O | — | — | 27,36 |

und es ist die obige Zusammensetzung in der Formel angenommen, obwohl eine weitere Controle darüber nicht vorhanden ist, denn die Atomgewichtsbestimmung einer seiner Verbindungen konnte wegen Mangels an Material nicht vorgenommen werden.

Es füllt dieser Körper ein Glied in der Reihe der bemerkenswerthen Homologe aus, zu welcher Glycin, Sarkosin (Alanin) und Leucin gehören, und da diese drei letzteren aus den Aldehyden von Alkoholgruppen mittelst Cyanwasserstoff und Ammoniak darstellbar und durch Kali in Säuren der Reihe $C_nH_nO_4$ zerlegbar sind, so dürfte der obgenannte neue Stoff aus dem Butylaldehyd-Ammoniak mit Blausäure darstellbar und in Buttersäure und Ameisensäure zerlegbar sein; eben so könnte eine Quelle für seine künstliche Darstellung die Behandlung des Thiobutylaldins ($C_{10}H_{11}NS_4$) mit Silberoxyd sein. Nicht minder kann man erwarten, aus ihm eine der Milchsäure homologe Säure $C_{20}H_{18}O_{10}$ zu gewinnen. Was die Entstehung dieses Stoffs im Organismus anlangt, so kann man ihn vielleicht als ein weiteres Zersetzungsprodukt des Leucins betrachten, wofür sowohl die directe bekannte Zerlegung des Leucins als auch die Anwesenheit von Ameisensäure in den Drüsen spricht.

*Hypoxanthin und Harnsäure.* Hypoxanthin fand der Verf. in der Milz, worin es Scherer entdeckte, ferner in der Thymus und Thyreoïdea, aber in so unzureichenden Mengen, dass nur die gewöhnlichen Reactionen, keine Analyse damit vorgenommen werden konnten.

Harnsäure fand sich nur in der Milz. Die Erkennung und Scheidung des Hypoxanthins und der Harnsäure geschah so: die vom Leucin getrennte dicke Mutterlauge, mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, entwickelt Geruch nach flüchtigen Fettsäuren und liess einen gelblichen Nie-

derschlag fallen; dieser, in kochender Kalilauge gelöst, gab nach Auskrystallisiren des $\dot{K}\dddot{S}$, mit Salzsäure schwach übersättigt, eine Fällung, die wieder in Kali gelöst und mit Salmiaklösung vermischt wurde. Hierbei schied sich in dem Milzextract Harnsäure aus, in den übrigen nicht. Dagegen lieferte bei diesen das Filtrat vom Salmiakniederschlage Hypoxanthin.

*Flüchtige Säuren* der Reihe $C_nH_nO_4$ fanden sich in allen Flüssigkeiten der untersuchten Drüsen; sie wurden aus der vom Leucin getrennten Mutterlauge nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure abdestillirt. Das klare saure Destillat roch stets nach Buttersäure und reducirte Silbersalze schon in der Kälte, noch stärker aber in der Wärme. Das aus der Kalbsthymusdrüse gewonnene Destillat enthielt nach Entfernung der Silber ausscheidenden Säuren ein krystallisirbares Silbersalz, dessen Säure sich als Essigsäure auswies. Demnach wurden darin Ameisensäure und Essigsäure nachgewiesen, und die Buttersäure verrieth sich durch ihren Geruch.

*Bernsteinsäure* wurde in der Kalbsthymus, in der Thyreoïdea und Milz des Rindes mit Sicherheit nachgewiesen, indem man den Rückstand von der Destillation der flüchtigen Säuren mit Aether auszog. Die Bernsteinsäure schied sich in deutlichen Krystallen aus, deren Silbersalz analysirt wurde.

Auf welche Art und aus welchem organischen Stoff sich die Bernsteinsäure in den genannten Drüsen gebildet, lässt sich für jetzt nicht sagen. Aber dass sie nicht ein Produkt sei, welches während der Arbeit mit den Stoffen entstand, glaubt der Verf. mit Fug und Recht annehmen zu müssen, denn es ist noch kein unzweifelhaftes Beispiel bekannt, welches die Entstehung der Bernsteinsäure durch Einwirkung der Luft auf Fett und Zucker (und von diesen kann nur hier die Rede sein) bewiese. Und wenn dieses dennoch angenommen werden sollte, so ist es wiederum auffallend, warum nicht auch in der Leber, Pancreas, Niere und Lunge Bernsteinsäure zu finden war. Ferner fanden sich weder in der Milch, noch in Thymus oder

Thyreoïdea Spuren von Zucker, und umgekehrt in der Leber keine Bernsteinsäure. Ob etwa der Inosit, ein Bestandtheil von Milz, Leber, Nieren und Lungen, sich in Bernsteinsäure verwandeln könne, ist eine offene Frage.

*Milchsäure* wurde in allen untersuchten Drüsen gefunden, wiewohl in geringer Menge; am meisten enthielt die Thymus, am wenigsten die Bauchspeicheldrüse. Sie fand sich in der vom Leucin abfiltrirten Mutterlauge und wurde daraus nach Zusatz von Schwefelsäure mit Alkohol ausgezogen, der alkoholische Auszug mit Aether vermischt und das Filtrat eingedampft, mit Alkohol und Aether ausgezogen, verdampft und mit Kalkmilch gekocht. Das krystallisirte Kalksalz hatte die Zusammensetzung von $\dot{C}a\bar{L}a + 5\dot{H}$. Aus den an Milchsäure armen Extracten liess sich die Säure am besten nach Scherer's Methode ausziehen.

*Die unorganischen Bestandtheile der Thymusdrüse.* Der Verf. hat sein Augenmerk besonders auf die Ermittlung der Phosphorsäure, des Chlors, der Alkalien, Kalkerde und Bittererde gerichtet.

In dem kalt bereiteten wässrigen Auszug der Thymus entsteht durch Barytwasser ein reichlicher weissgrauer Niederschlag, welcher vorzugsweise aus phosphorsaurem Baryt besteht und geringe Mengen $\dot{B}a\bar{S}$ enthält. Das Filtrat vom Barytniederschlag scheidet beim Verdampfen häutige Krusten von einer caseïnähnlichen Substanz und kohlensaurem Baryt, phosphorsaurer Talkerde und einem in kochendem Wasser löslichen Barytsalz einer organischen Säure ab. Aus dem syrupsdicken Rückstand zieht Weingeist neben Leucin viel phosphorsaures Kali und Chlornatrium aus; der Rückstand enthält abermals kohlensauren Baryt, phosphorsaure Magnesia und Chlornatrium.

Der wässrige Auszug der Kalbsthymus lässt sich nur schwer einäschern und giebt eine Asche, die sich fast völlig in Wasser löst und aus viel Kali, Phosphorsäure, Chlor, Natron und nur Spuren von Magnesia und Schwefelsäure besteht. Die Menge des Kali war $3^1/_2$ Mal so gross, als die des Natrons, die der Phosphorsäure nahe

doppelt so gross, als die des Chlors. Der Gehalt an Kalkerde betrug 1,95 p. C. der gesammten Asche, während in demselben Fall die Magnesia 3,21 p. C. betrug. Die Schwefelsäure war kaum bestimmbar.

Demnach ist das Verhältniss von $\dot{C}a : \dot{M}g$ ein ähnliches, wie in der Asche des Fleisches.

Die Phosphorsäure in der Thymus ist in der Verbindung zu zwei- und einbasischen Salzen vorhanden.

---

In allen den untersuchten Drüsenextracten konnte der Verf. weder Kreatin, noch Kreatinin entdecken; eben so wenig Inosit, Harnstoff, Glycin, Inosinsäure und Zucker (mit Ausnahme der Leber). Dass der Inosit in Milz, Leber, Nieren und Lunge vorkomme, haben Städeler und Cloetta (s. dies. Journ. LXVI, p. 211) nachgewiesen und der Verf. ist daher der Ansicht, dass sich in seinen Untersuchungen derselbe vielleicht zersetzt habe.

---

## XXXIII.

## Ueber eine neue Classe von Alkoholen.

Von

**Aug. Cahours** und **A. W. Hofmann.**

(Ber. d. Berl. Akad.)

Die Wissenschaft verdankt Prof. Redtenbacher die Kenntniss eines höchst bemerkenswerthen Körpers, der sich in beträchtlicher Menge bei der trocknen Destillation des Glycerins erzeugt und welchen derselbe unter dem Namen Acrolein beschrieben hat. Diese Substanz besitzt alle Charaktere eines wahren Aldehyds und steht in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung namentlich dem eigentlichen Aldehyd sehr nahe; unter dem Einfluss

von Oxydationsmitteln und besonders des Silberoxyds geht sie in eine Säure — Acrylsäure — über, welche zu dem Acrolein in derselben Beziehung steht, wie die Essigsäure zum Aldehyd. In einigem Zusammenhang mit diesen Forschungen stehen die schönen Versuche von Will und von Wertheim über die ätherischen Oele des schwarzen Senfs und des Knoblauchs, Versuche, welche, obwohl scheinbar einem ganz verschiedenen Felde zugewendet, nichtsdestoweniger auf eine unzweideutige Beziehung dieser Oele zu den Körpern der Acrylreihe hinweisen. Diese Beziehung ist durch die neuesten Untersuchungen von Berthelot und de Luca in ein klares Licht getreten. Beim Studium der Einwirkung des Jodphosphors auf Glycerin erhielten diese Chemiker eine Jodverbindung — das Jodpropylen, welche dem Chlor- und Brompropylen entspricht, welches schon vor einigen Jahren einerseits von Cahours und andererseits von Reynolds und Hofmann aus den gasförmigen Produkten dargestellt wurde, welche sich durch die Einwirkung der Wärme auf den Amylalkohol und auf die Valeriansäure und ihre Homologen bilden. Berthelot und de Luca haben ferner gezeigt, dass sich bei der Einwirkung des Jodpropylens auf Schwefelcyankalium ein Körper bildet, welcher in allen seinen Eigenschaften mit dem Oele identisch ist, das sich bei der Destillation des schwarzen Senfs mit Wasser bildet; dieser schöne Versuch zeigt unwiderleglich, dass das Senföl der Propylenreihe angehört, eine Ansicht, welche schon früher von Capitain Reynolds in seinen Untersuchungen über die Propylenverbindungen ausgesprochen, aber experimentell noch nicht bethätigt worden war. Nehmen wir nun die Existenz eines Kohlenwasserstoffmoleculs $C_6H_5$ an, welches in seinen Eigenschaften dem Aethyl ähnelt, so gelangen wir zu folgender Reihe:

| | |
|---|---|
| $C_6H_5Cl$ Propylenchlorid | $C_4H_5Cl$ Aethylchlorid |
| $C_6H_5Br$ Propylenbromid | $C_4H_5Br$ Aethylbromid |
| $C_6H_5J$ Propylenjodid | $C_4H_5J$ Aethyljodid |
| $C_6H_5S$ ätherisch. Knoblauchöl | $C_4H_5S$ Aethylsulphid |
| $C_6H_5C_2NS_2$ äther. Senföl | $C_4H_5C_2NS_2$ Aethylsulphocyan. |
| $C_6H_4O_2$ Acrolein | $C_4H_4O_2$ Aldehyd |
| $C_6H_4O_4$ Acrylsäure | $C_4H_4O_4$ Essigsäure |

Es blieb nunmehr nur noch übrig, diesem Gebäude den Schlussstein einzusetzen; mit anderen Worten, es war der Alkohol aufzufinden, der den Mittelpunkt der genannten Körper bildet, wie der Weinalkohol der Mittelpunkt der zahllosen Aetherverbindungen ist, welche die letzten Jahre ins Dasein gerufen haben. Aus diesem Alkohol müssten sich alsdann eine Reihe von Verbindungen erzeugen lassen, in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften den Abkömmlingen des Weinalkohols entsprechend. Nach vielen vergeblichen Versuchen ist es uns gelungen, den Alkohol und den Aether dieser Reihe, für welche wir den Namen Acrylreihe beibehalten wollen, darzustellen.

Um zu diesem Ziel zu gelangen, haben wir eine Reihe von Silbersalzen der Einwirkung des Jodpropylens — Acryljodids — unterworfen. Es sind im Ganzen nur wenige Silbersalze, welche sich für diese Umbildung eignen; von allen hat uns das Silberoxalat die erwünschtesten Resultate geliefert. Dieses Salz wird von dem Acryljodid äusserst heftig angegriffen; nach mehrstündiger Digestion ist die Einwirkung vollendet. Das Acryloxalat, welches sich hiebei bildet, kann leicht von dem Jodsilber getrennt werden. Mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und von Neuem destillirt, stellt dieser Körper eine klare farblose Flüssigkeit dar, die schwerer als Wasser ist und bei 270° siedet. Nach unsrer Analyse enthält er:

$$C_8H_5O_4 = C_2(C_6H_5)O_4.$$

Mit Ammoniak behandelt, liefert das Acryloxalat Oxamid und den Alkohol, welcher der Gegenstand unserer Bemühungen war. Der Acrylalkohol ist eine durchsichtige

klare Flüssigkeit von eigenthümlichem stechenden Geruch, der seinem Namen Ehre macht. Dieser Geruch erinnert einigermassen an Senföl und gehört in höherem oder niederem Grade fast sämmtlichen Gliedern der Acrylreihe an.

Die Analyse des Acrylalkohols führte zur Formel:

$$C_6H_6O_2 = 4 \text{ Vol. Dampf.}$$

Die neue Verbindung ist dem Aceton und dem Propylaldehyd isomer; unterscheidet sich aber in ihren Eigenschaften vollkommen von diesen beiden Substanzen. Der Acrylalkohol brennt mit einer Flamme, welche stärker leuchtet, als die des gewöhnlichen Alkohols. Er mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser. Mit Kalium oder Natrium behandelt, entwickelt er Wasserstoff und verwandelt sich in eine durchsichtige gallertige Masse, welche dem Kaliumalkohol entspricht.

Diese Kaliumverbindung wird von dem Acryljodid mit Heftigkeit angegriffen; es bildet sich ein Niederschlag von Jodkalium, während auf Zusatz von Wasser eine leichte Flüssigkeit auf die Oberfläche steigt, welche dem gewöhnlichen Aether entspricht; ihre Bildung wird durch die Gleichung:

$$C_6(H_5K)O_2 + C_6H_5J = KJ + C_{12}H_{10}O_2$$

veranschaulicht.

Lässt man auf den neuen Kaliumalkohol Aethyljodid, oder auf den Aethylkaliumalkohol Acryljodid einwirken, so erzeugt sich eine aromatische Verbindung, welche offenbar ein Aethermischling der Aethyl- und Acrylreihe ist.

Wird der Acrylalkohol mit Chlor-, Brom- oder Jodphosphor destillirt, so erhält man Acrylchlorid, Acrylbromid oder Acryljodid mit grosser Leichtigkeit.

Der Acrylalkohol löst sich ohne Schwärzung in concentrirter Schwefelsäure. Die Flüssigkeit mit Wasser vermischt und mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, liefert ein krystallisirtes Salz:

$$C_6H_5BaS_2O_8 = BaSO_4, (C_6H_5)SO_4.$$

Es ist dies das Sulphovinat der Reihe.

Wird der Acrylalkohol andererseits mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so tritt eine höchst lebhafte Reaction ein, indem sich die Flüssigkeit unter Entwicklung von schwefliger Säure vollständig verkohlt.

Wasserfreie Phosphorsäure wirkt auf den Alkohol mit geringerer Heftigkeit; es entwickelt sich ein farbloses Gas, welches mit stark leuchtender Flamme verbrennt. Die Analyse dieses Gases ist noch zu machen.

Acrylalkohol wird von allen Oxydationsmitteln aufs lebhafteste angegriffen. Eine Mischung von Schwefelsäure und Kaliumbichromat reagirt mit furchtbarer Heftigkeit; die Produkte der Reaction sind: Acrolein und Acrylsäure. Dieselbe Umwandlung wird durch Platinschwamm vermittelt.

Auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff zu einer Lösung von Kali in Acrylalkohol erstarrt die Flüssigkeit alsbald zu einer prachtvollen Masse gelber verfilzter Nadeln, welche dem xanthogensauren Kali entsprechen.

Mit Hülfe des Alkohols selbst, seiner Schwefelweinsäure oder seines Jodids lassen sich sämmtliche Glieder der Acrylsäure mit grosser Leichtigkeit erhalten.

Wir wollen noch folgende Verbindungen anführen, welche wir bereits dargestellt oder mehr oder weniger vollständig studirt haben.

Das Acryloxamethan oder Acryloxamat bildet sich leicht, wenn man alkoholische Ammoniaklösung zu Acrylalkohol setzt, bis sich ein permanenter Niederschlag erzeugt. Aus der filtrirten Lösung schiessen bei freiwilliger Verdampfung prächtige Krystalle des Oxaminsäure-Aethers an.

Das Acrylcarbonat ist eine aromatische Flüssigkeit, leichter als Wasser. Es bildet sich, wie die kohlensauren Aether im Allgemeinen, durch Einwirkung des Natriums auf das Oxalat. Beim Kochen einer alkoholischen Lösung dieser Verbindung mit Baryt schlägt sich Barytcarbonat nieder, während der Alkohol regenerirt wird.

Das Acryl-Benzoat wird leicht durch die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Acryl-Alkohol erhalten. Diese Flüssigkeit, welche schwerer ist als Wasser, siedet bei 220° und besitzt einen Geruch, der an den des benzoësauren Aethers erinnert. Das Acryl-Benzoat enthält nach unsrer Analyse:

$$C_{20}H_{10}O_4 = C_{14}[H_5(C_6H_5)]O_4.$$

Derselbe Körper erzeugt sich auch durch Wechselwirkung von Acryljodid und Silberbenzoat.

Das essigsaure Acryl durch Einwirkung von Acryljodid auf Silberacetat erhalten, ist eine Flüssigkeit, leichter als Wasser; es besitzt einen dem des essigsauren Aethers ähnlichen Geruch. Es siedet bei 100° und enthält:

$$C_{10}H_8O_4 = C_4(H_3C_6H_5)O_4.$$

Silbercyanat wird vom Jodacryl mit ausserordentlicher Heftigkeit angegriffen. Die während der Reaction frei werdende Wärme ist hinreichend, die neue Verbindung vollständig überzutreiben. Das Acrylcyanat siedet bei 82°; es besitzt einen unglaublich stechenden Geruch; sein Dampf reizt unwiderstehlich zu Thränen. Es enthält:

$$C_8H_5NO_2 = C_2C_6H_5, NO_2.$$

Gelinde mit Ammoniak erwärmt, löst sich dieser Körper und liefert beim Abdampfen der Flüssigkeit schöne Krystallnadeln von Acrylharnstoff,

$$C_8H_8N_2O_2 = C_2(H_3, C_6H_5)N_2O_2.$$

welcher dem Thiosinnamin, der langbekannten geschwefelten Harnstoffverbindung entspricht.

$$C_8H_8N_2S_2 = C_2(H_3, C_6H_5)N_2S_2.$$

Anilin liefert mit Acrylcyanat eine Verbindung, welche ebenfalls sehr schön krystallisirt.

Bei der Behandlung mit Wasser erstarrt das Acrylcyanat langsam zu einer festen krystallinischen Masse, welche die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Sinapolins oder des Diacrylharnstoffs besitzt. Dieser Körper enthält

$$C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_2[H_2, (C_6H_5)_2]N_2O_2$$

und seine Bildung wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\underbrace{2C_8H_5NO_2}_{\text{Acrylcyanat.}} + 2HO = \underbrace{C_{14}H_{12}N_2O_2}_{\text{Sinapolin.}} + 2CO_2$$

Das Acrylcyanat wird von einer concentrirten Kalilösung heftig angegriffen; es bildet sich eine feste Materie, welche auf die Oberfläche der Flüssigkeit steigt und nichts anderes als dasselbe Sinapolin ist; gleichzeitig geht eine alkoholische Flüssigkeit in die Vorlage über, welche ein Gemenge von verschiedenen flüchtigen Basen ist, aus dem wir bis jetzt Methylamin, Propylamin und Acrylamin abgeschieden haben. Letzteres siedet zwischen 180 und 190°; alle Versuche, ein leidlich krystallisirtes Platinsalz zu erhalten, sind bis jetzt gescheitert.

Die in den vorliegenden Zeilen flüchtig skizzirten Versuche weisen unzweideutig auf eine neue Reihe von Alkoholen hin, deren drittes Glied der Acrylalkohol ist.

Wie der gewöhnliche Alkohol liefert der neue Alkohol eine Unzahl von Abkömmlingen, welche in jeder Beziehung der Aethylderivation entsprechen.

In der folgenden Tabelle haben wir die Glieder der Acrylreihe, so weit sie bekannt sind, mit den entsprechenden Aethylverbindungen zusammengestellt.

| *Acrylreihe:* | | *Aethylreihe:* |
|---|---|---|
| $C_6H_6O_2$ | Alkohol | $C_4H_6O_2$ |
| $C_6H_5O$ oder $C_{12}H_{10}O_2$ | Aether | $C_4H_5O$ oder $C_8H_{10}O_2$ |
| $C_6H_5Cl$ | Chlorid | $C_4H_5Cl$ |
| $C_6H_5Br$ | Bromid | $C_4H_5Br$ |
| $C_6H_5S$ oder $C_{12}H_{10}S_2$ | Sulphid | $C_4H_5S$ oder $C_8H_{10}S_2$ |
| $C_2(K, C_6H_5)S_4O_2$ | Xanthogensaures Kali | $C_2(K, C_4H_5)S_4O_2$ |
| $C_2(C_6H_4)NS_2$ | Sulphocyanid | $C_2(C_4H_5)NS_2$ |
| $C_2(C_6H_5)NO_2$ | Oxycyanid oder Cyanat | $C_2(C_4H_5)NO_2$ |
| $C_2(H_3, C_6H_5)N_2S_2$ | Geschwefelter Acryl-Harnstoff | ? |

| *Acrylreihe:* | | *Aethylreihe:* |
|---|---|---|
| $C_2(H_3C_6H_5)N_2O_2$ | Acryl-Harnstoff, Aethyl-Harnstoff, Thiosinnamin | $C_2(H_3, C_4H_5)N_2O$ |
| $C_2[H_2(C_6H_5)_2]N_2O_2$ | Diacryl-Harnstoff, Diäthyl-Harnstoff, Sinapolin | $C_2[H_2(C_6H_5)_2]N_2O_2$ |
| $C_2(C_6H_5)O_4$ oder $C_4(C_6H_5)_2O_8$ | Oxalat | $C_2(C_4H_5)O_4$ oder $C_4(C_4H_5)_2O_8$ |
| $C_4H_2(C_6H_5)O_6$ | Oxamat | $C_4H_2(C_4H_5)O_6$ |
| $C_4H_3(C_6H_5)O_4$ | Acetat | $C_4H_3(C_4H_5)O_4$ |
| $C_{14}H_5(C_6H_5)O_4$ | Benzoat | $C_{14}H_5(C_4H_5)O_4$ |
| $C_6H_5SO_4, HSO_4$ | Schwefelweinsäure | $C_4H_5SO_4, HSO_4$ |
| $(C_6H_5)H_2N$ | Acrylamin, Aethylamin | $(C_4H_5)H_2N$ |
| $C_6H_4O_2$ | Acrylaldehyd, Aethylaldehyd, Acrolein | $(C_4H_4)O_2$ |
| $C_6H_4O_4$ | Acrylsäure, Essigsäure | $C_4H_4O_4$ |
| $C_6H_6$ | Kohlenwasserstoff, Propylen, Aceton | $C_4H_6$ |

Der Acrylalkohol, dessen Geschichte wir oben zu geben versucht und dessen Studium uns noch weiter beschäftigt, ist, wie gesagt, das dritte Glied einer Alkoholreihe, welche der Reihe der gewöhnlichen Alkohole von der Formel $Cn_2Hn_2 + {}_2O_2$ und deren Prototype der Weinalkohol ist, parallel läuft. Die aus dem Alkohol entstehende Säure, die Acrylsäure, gehört gleichfalls einer homologen Säurenreihe an, welche zu der Reihe fetter Säuren in derselben Beziehung stehen, wie die neuen zu den alten Alkoholen. Bereits sind mehrere Glieder dieser Reihe bekannt. Das Acrylcyanid, welches man durch Einwirkung von Acryljodid auf Cyansilber erhält, das wir uns indessen noch nicht in einem für die Analyse geeigneten Zustande haben verschaffen können, muss offenbar unter dem Einfluss der Alkalien eine der Acrylsäure homologe Säure liefern, eben so wie das Propylcyanid in Butylsäure übergeht.

Wir schliessen diese Notiz mit einer Tabelle beider homologen Gruppen.

| Gruppe der Alkohole. | | | Gruppe der Säuren. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_2H_2O_2$ | $C_2H_4O_2$ | Methylalkohol | $C_2O_4$ | Kohlens. | $C_2H_2O_4$ Ameisensäure |
| $C_4H_4O_2$ | $C_4H_6O_2$ | Aethylalkohol | $C_4H_2O_4$ | $C_4H_4O_4$ | Essigsäure |
| $C_6H_6O_2$ | Acrylalkohol | $C_6H_8O_2$ Propylalkohol | $C_6H_4O_4$ | Acryls. | $C_6H_6O_4$ Propionsäure |
| $C_8H_8O_2$ | $C_8H_{10}O_2$ | Butylalkohol | $C_8H_6O_4$ | $C_8H_8O_4$ | Butylsäure |
| $C_{10}H_{10}O_2$ | $C_{10}H_{12}O_2$ | Amylalkohol | $C_{10}O_8O_4$ | $C_{10}H_{10}O_4$ | Valersäure |
| $C_{12}H_{12}O_2$ | $C_{12}H_{14}O_2$ | Cuproylalkohol | $C_{12}H_{10}O_4$ | $C_{12}H_{12}O_4$ | Capronsäure |
| $C_{14}H_{14}O_2$ | $C_{14}H_{16}O_2$ | | $C_{14}H_{12}O_4$ | $C_{14}H_{14}O_4$ | Oenanthylsäure |
| $C_{16}H_{16}O_2$ | $C_{16}H_{18}O_2$ | Caprylalkohol | $C_{16}H_{14}O_4$ | $C_{16}H_{16}O_4$ | Caprylsäure |
| $C_{36}H_{36}O_2$ | $C_{36}H_{38}O_2$ | | $C_{36}H_{34}O_4$ | Oelsäure | $C_{36}H_{36}O_4$ Stearinsäure. |

Diese Tabelle zeigt noch viele Lücken, die der Fortschritt der Wissenschaft nicht fehlen wird auszufüllen. Wir haben uns durch den Versuch überzeugt, dass das Amylenbromid unter dem Einfluss der Reagentien mehrere Umbildungen erleidet, welche denen der Acrylreihe analog sind. Selbst die Abkömmlinge des ölbildenden Gases scheinen unter gewissen Umständen ähnliche Resultate zu liefern.

---

# XXXIV.

## Verbindungen der Arachinsäure.

Zur weitern Kenntniss über die Eigenschaften der aus dem Erdnussöl gewonnenen fetten Säure (s. ds. Journ. LXI, 236) haben H. Scheven u. A. Gössmann (Ann. d.

Chem. u. Pharm. XCVII, 257) mehre Salze, den Aether und das Amid der Arachinsäure, so wie dessen Glycerinverbindungen dargestellt.

*Arachinsaures Kali*, $\dot{K}C_{40}H_{39}O_3$, scheidet sich aus einer nicht zu concentrirten alkoholischen Lösung in deutlichen Krystallen aus, die in 15—20 Theilen kochenden Wassers sich klar lösen und bei weiterem Zusatz von 30—40 Th. Wasser sich zersetzen, indem ein saures Salz in glänzenden Blättchen sich abscheidet. Man gewinnt das neutrale Salz, wenn Arachinsäure mehre Tage lang mit concentrirter Kalilauge gekocht, das freie überschüssige Kali in kohlensaures übergehen gelassen und die Masse mit 95procentigem Alkohol ausgezogen wird. Das in nur eben hinreichender Alkoholmenge gelöste arachinsaure Kali erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen Gallert, die beim Austrocknen zu einem krystallinischen Pulver zerfällt. Enthält 13,48 p. C. $\dot{K}$, gefunden 13,01 p. C.

*Arachinsaures Natron*, $\dot{N}aC_{40}H_{39}O_3$, auf ähnliche Art dargestellt, hat ähnliche Eigenschaften wie das Kalisalz.

*Arachinsaures Ammoniumoxyd* bildet deutlich nadelförmige Krystalle, getrocknet ein weisses lockeres Pulver, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak verliert. Es scheidet sich beim Erkalten der mit Ammoniak übersättigten alkoholischen Säurelösung allmählich aus.

*Arachinsaure Magnesia*, $\dot{M}gC_{40}H_{39}O_3$, scheidet sich in sternförmig gruppirten Prismen aus, wenn alkoholische Lösungen von arachinsaurem Ammoniak (mit schwachem Ueberschuss von Ammoniak vermischt) und von essigsaurer Magnesia vermischt und der entstandene Niederschlag in der Siedhitze gelöst wird. Das umkrystallisirte Salz ist ein lockeres, glänzendes, krystallinisches Pulver, schwerlöslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und enthält 6,19 p. C. $\dot{M}g$, gefunden 6,27 p. C. Durch längeres Auswaschen entsteht ein basisches Salz aus dem neutralen und eben so bei Fällung von Arachinsäurelösung mit essigsaurer Magnesia.

Die andern alkalischen Erden verhalten sich gegen Arachinsäure ähnlich wie Magnesia, nur sind ihre Salze noch schwerer löslich.

Das *Barytsalz*, $\dot{B}aC_{40}H_{39}O_3$, bildet ein in Wasser unlösliches, weisses krystallinisches Pulver mit 20,15 p. C. Ba, gefunden 19,72 p. C.

Das *Strontiansalz*, $\dot{S}rC_{40}H_{39}O_3$, ist ebenfalls krystallinisch, enthält 14,6 p. C. Sr (gefunden 14,0 p. C.) und ist noch schwerer in Alkohol löslich, als das Barytsalz.

Das *Kalksalz*, $\dot{C}aC_{40}H_{39}O_3$, bildet ein sehr trocknes, glänzendes Pulver.

Das *Kupferoxydsalz*, $\dot{C}uC_{40}H_{39}O_3$, wie das Magnesiasalz dargestellt, ist anfangs ein grüner amorpher Niederschlag, nachher aber wird er krystallinisch. Aus siedendem Alkohol scheidet es sich beim Erkalten in deutlichen Nadeln aus, die in höherer Temperatur schmelzen.

Die Analyse ergab in 100 Theilen:

| | | | | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Cu | 11,25 | 11,57 | | | 11,58 |
| C | — | — | 70,90 | 70,19 | 70,03 |
| H | — | — | 11,66 | 11,50 | 11,38 |
| O | | | | | 7,01 |

Das *Silbersalz*, $\dot{A}gC_{40}H_{39}O_3$, wie das Kupfersalz gewonnen, ist ein dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag, löst sich in siedendem Alkohol völlig und ziemlich leicht, und scheidet sich daraus in glänzenden, lichtbeständigen Prismen aus, die 27,7 p. C. Ag enthalten (gefunden 26,94 und 27,28 p. C.).

*Arachinsaures Aethyloxyd*, $C_4H_5O + C_{40}H_{39}O_3$, entsteht sowohl durch längeres Kochen der Säure mit absolutem Alkohol, worauf beim Umkrystallisiren der Säure Behufs ihrer Reindarstellung wohl zu achten ist, als auch durch Behandlung der alkoholischen Säurelösung mit Salzsäuregas oder mit Essigsäure. Die letztere befördert die Aetherbildung so, dass man bei der fractionirten Fällung der Erdnussölsäuren mit essigsaurer Magnesia von Zeit zu Zeit die frei gewordene Essigsäure absättigen muss. Stellt

man den Aether mittelst Chlorwasserstoff dar, so scheidet er sich nach einiger Digestion als Oel auf der Oberfläche aus und wird durch Wiederholung des Processes ganz rein. Seine Eigenschaften sind schon früher (s. ds. Journ. LXI, 238) angeführt.

*Arachamid*, $C_{40}H_{41}NO_2$, wurde aus dem Erdnussöl dargestellt, indem dieses mit alkoholischer Ammoniaklösung mehre Wochen an einem warmen Orte digerirt wurde unter nochmaliger Sättigung mit Ammoniakgas. Nachdem Alkohol und Ammoniak durch gelinde Wärme abgedunstet waren, wurde die feste Masse abgepresst und aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt, die Lösung mit etwas Salzsäure geschüttelt und das Amid durch Wasser abgeschieden. Das Präparat, dessen Schmelzpunkt nach dem letzten Umkrystallisiren constant blieb, bestand in 100 Th. aus:

| | | | | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 77,09 | 77,07 | | | 77,17 |
| H | 13,18 | 13,09 | 13,07 | | 13,18 |
| N | — | — | — | 4,27 | 4,50 |
| O | | | | | 5,14 |

entsprechend der obigen Formel. Das Amid ist ziemlich leicht in heissem 95 procentigen Alkohol löslich und scheidet sich daraus in sternförmig gruppirten Prismen aus, schmilzt bei 98—99° C. und entwickelt erst beim Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak. Es entsteht weder durch Erhitzen des Ammoniaksalzes in Ammoniakgas, noch durch Behandeln des Aethers mit Ammoniak bei 60° oder mit gesättigter alkoholischer Ammoniaklösung in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade.

*Arachin.* Syrupsdickes Glycerin und Arachinsäure wurden zu gleichen Theilen mehre Tage lang in zugeschmolzenen Röhren bei 210° C. erhalten und die gelbliche Masse in heissem Wasser mehrmals umgeschmolzen. Die trockne Masse, welche sich in heissem Weingeist nur wenig löste, schied sich selbst aus einem Gemenge von heissem Alkohol und Aether bald als flockige Masse zum grössten Theil ab, der kleinere Theil aber krystallisirte

raus nach allmählichem Abdunsten in verfilzten Nadeln, ie bei 70° schmelzen und in 100 Theilen aus

| | | |
|---|---|---|
| C | 76,22 | 76,20 |
| H | 12,58 | 12,56 12,45 |

estehen. Berechnet man für diese Zahlen nach Berthelot's nsicht über die Zusammensetzung der künstlichen Fette ne Formel, so bietet sich am nächsten folgende dar:

$$C_{126}H_{122}O_{13} = 3.C_{40}H_{40}O_4 + C_6H_8O_6 - 6\dot{H}.$$

Und diese verlangt in 100 Theilen:

| | |
|---|---|
| C | 77,62 |
| H | 12,53 |
| O | 9,85 |

Damit stimmen die obigen Zahlen sehr wenig überein, wohl die Analyse im Sauerstoffstrom und mit der üb-hen Sorgfalt ausgeführt war. Besser passt für dieselben lgende Formel: $3.C_{40}H_{40}O_4 + C_6H_8O_6 - 4\dot{H} =$

$$C_{126}H_{124}O_{14}$$

elche in 100 Th. verlangt:

| | |
|---|---|
| C | 76,21 |
| H | 12,50 |
| O | 11,29 |

## XXXV.

## Ueber die Natur des rohen Aethals.

Auf die Einwendung, welche Scharling gegen eintz's Annahme über die Zusammensetzung des Aethals dies. Journ. LXVII, pag. 314) gemacht hatte, erwiedert eintz (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVII, 271) Folgendes:

Die Entstehung der Buttersäure aus Palmitinsäure rch Einwirkung von Kalikalk bei 270° hat allerdings re Richtigkeit, aber nur dann, wenn unter Zutritt der ıft gearbeitet wird, keineswegs, wenn man in mit Was-rstoff gefüllten Gefässen operirt. Davon hat sich Heintz rch directe Versuche überzeugt. Es entwickelt sich

auch beim erwähnten Process unter Luftabschluss kein Gas, wodurch die Entstehung der Buttersäure erklärlich würde; denn man sollte Freiwerden von Wasserstoff erwarten, indem der Sauerstoff des Wassers aus dem $\dot{K}\dot{H}$ den Kohlenstoff der Palmitinsäure oxydirt.

Da nun Heintz bei seiner Darstellung des Aethals die Luft abschloss, so war eine Zersetzung der Palmitinsäure nicht vorhanden, also auch nicht die Bildung von Buttersäure.

Dass aber aus der Palmitinsäure unter Einwirkung der Luft auch nicht die andern Säuren, wie Stearinsäure, Myristinsäure und Laurostearinsäure entstehen, lässt sich ebenfalls nachweisen. Denn wenn man von der mit Kalikalk unter Einfluss der Luft behandelten Palmitinsäure die entstandenen flüchtigen fetten Säuren fortschafft, so bleibt unveränderte Palmitinsäure zurück. Es ist auch schwer erklärlich, dass sich, wie Scharling annimmt, aus Palmitinsäure Stearinsäure bilden solle; denn es pflegen wohl aus kohlenstoffhaltigen Verbindungen solche zu entstehen, die weniger Atome C in 1 Aeq. enthalten, aber nur sehr selten solche, die mehr C enthalten. Daher wäre die Annahme von Entstehung der Myristinsäure und Laurostearinsäure wohl gestattet, aber die von Stearinsäure kaum. —

Dass das rohe Aethal ein Gemenge sei, davon kann man sich durch wiederholtes Krystallisiren desselben aus Alkohol überzeugen. Die dabei ausgeschiedenen Massen bekommen immer höhere Schmelzpunkte.

---

# XXXVI.

# Notizen.

## 1) *Ueber die Darstellung des Uran.*

Peligot erhielt bekanntlich 1842 durch Behandlung des Uranchlorürs mit Kalium das Uran als schwarzes

Pulver und in Form von Blättchen, das aber, da er einen Platintiegel dabei benutzte, platinhaltig war. Wegen der hohen Temperatur, die bei dieser Reaction eintritt, war es nicht möglich, Thontiegel dabei anzuwenden.

Durch Deville's Verbesserungen in der Bereitungsweise des Natriums ist es möglich geworden, das Kalium durch dieses zu ersetzen und Peligot erhielt dadurch reines Uran in geschmolzenem Zustande (*Compt. rend. XLII.* pag. 73).

Sein Verfahren ist folgendes: In einen glasirten Porcellantiegel brachte er Natrium, bedeckte dieses mit gut getrocknetem Chlorkalium und darauf ein Gemenge aus grünem Uranchlorür*) und Chlorkalium. Der Tiegel wurde mit dem Deckel verschlossen und in einen mit Kohle ausgefütterten Thontiegel eingesetzt, mit Kohlenstaub ganz überschüttet und dann verschlossen.

Darauf wird der Tiegel erhitzt bis zum Beginn der Reaction, was an dem eintretenden Geräusche zu bemerken ist und dann sogleich in einem Windofen während 15—20 Minuten bis zum Weissglühen erhitzt. Nach dem Erkalten findet man im Porcellantiegel unter dem geschmolzenen Inhalte Kugeln von Uran.

Das auf diese Weise erhaltene Uran ist einigermassen hämmerbar, obgleich hart, wird vom Stahl leicht gerizt; seine Farbe ist der des Nickels oder Eisens ähnlich, es läuft aber an der Luft gelblich an. Bis zum Rothglühen erhitzt verbrennt es plötzlich, bedeckt sich mit schwarzem voluminösen Oxyd, in welchem aber noch ein unverbrannter Kern vorhanden ist, wenn das Erhitzen nicht zu lange gedauert hat.

Seine Dichte ist 18,4, es ist also nach dem Platin und Gold der schwerste bekannte Körper. Man erhält das Metall auch durch Behandlung des grünen Uranchlorürs mit Aluminium, wobei sich Chloraluminium verflüchtigt.

---

*) Das Chlorkalium wurde zugefügt, um die Reaction weniger heftig zu machen. Das Uranchlorür erhielt der Vf. durch Behandeln eines mit Kohle gemengten Uranoxyds im Chlorstrome.

2) *Trennung des Nickeloxyduls vom Eisenoxyd.*

Die Scheidung kleiner Mengen Nickeloxyduls von viel Eisenoxyd mittelst kohlensauren Baryts hat Ph. Schwarzenberg (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVII, 216) unzuverlässig gefunden und er empfiehlt die ältere von Herschel vorgeschlagene Trennungsmethode durch kohlensaures Ammoniak. Diese liefert genaue Resultate, wenn die Lösung nicht mehr als 3,4 Grm. Eisenoxyd im Liter und nicht zu viel Schwefelsäure enthält; letztere nämlich veranlasst zu frühzeitig die Abscheidung eines basischen Salzes und verhindert dadurch die leichte Erkennbarkeit des richtigen Sättigungsgrades.

Man verfährt am zweckmässigsten so: die Eisenchlorid und Nickelchlorür haltende Lösung wird mit hinreichend Salmiak und hierauf mit kleinen Mengen kohlensauren Ammoniaks, so lange sich der entstehende Niederschlag noch löst, versetzt. Dann wird die dunkle Flüssigkeit langsam bis zum Sieden erhitzt und zu dem basischen Eisensalze, welches sich bald absetzt, noch etwas Ammoniak gefügt, damit es sich in Eisenoxydhydrat zersetze. Denn das basische Salz würde sich beim Erkalten theilweis wieder lösen und die ganze Operation unnütz gemacht haben. Die alles Nickel enthaltende Lösung wird schliesslich vom Eisenoxyd abfiltrirt.

Die Trennung des Eisenoxyds vom Nickeloxydul kann auch durch kohlensauren Baryt völlig genau bewerkstelligt werden, wenn die Lösung eine hinreichende Menge Salmiak enthält; sie ist aber nicht genauer als die Methode mittelst kohlensaurem Ammoniak und letztere ist ohne Anwendung von Salmiakzusatz genauer, als die mit $\dot{Ba}\ddot{C}$ ohne Salmiak.

---

3) *Verhalten des Blutlaugensalzes zu Schwefelsäure.*

Wenn man nach Fownes durch Erhitzen von Blutlaugensalz mit concentrirter Schwefelsäure Kohlenoxyd darstellen will, so erhält man dieses Gas nicht rein, wie

Dr. Chr. Grimm und G. Ramdohr (Ann. der Chem. und Pharm. XCVIII, 127) beobachteten. Es bildete sich stets, und zwar im Anfang der Operation etwas Kohlensäure und schweflige Säure, welche das Kohlenoxyd verunreinigen. Indessen beträgt diese Beimengung nur 11,79 p. C. des Volums und jene Methode zur Bereitung des Kohlenoxyds ist immerhin noch brauchbar. Da die Mischung der zu erhitzenden Substanzen bei einer gewissen Temperatur heftig zu schäumen beginnt, so ist es nöthig, nur bis zu dieser Temperatur vorsichtig zu erhitzen und dann die Gasentbindung abzuwarten, während man das Feuer entfernt hat. Nachher kann man wieder erwärmen und erhält weitere Mengen Ċ, aber durch S̈ verunreinigt.

Im Kolben bildet sich anfangs eine weisse Masse, die wie die bekannte Verbindung KCy + 2FeCy aussieht, später löst sie sich auf und erst gegen das Ende der Operation scheiden sich weisse perlmutterglänzende Blättchen aus, die beim Auswaschen violett, trocken schwach gelblich erscheinen. Sie bestanden in 100 Th., bei 100° getrocknet, aus:

| | |
|---|---|
| Ḟe | 30,10 |
| S̈ | 61,70 |
| K̇ | 8,54 |
| | 100,34 |

welche Zahlen keinem einfachen Atomverhältniss entsprechen. Daher sehen die Verf. diese Verbindung als durch das Auswaschen partiell zersetzt an.

---

4) *Vivianit in menschlichen Knochen.*

J. Niklès beschreibt (*Compt. rend. t. XLI*, 1855 (*No.* 26) *pag.* 1169) zwei stark blaugrün gefärbte Knochen eines weiblichen Scelets (den *cubitus* und den *radius*), welche sich auf dem Gottesacker von Eumont (Meurthe) unter den dort seit Jahrhunderten aufbewahrten Gebeinen vorgefunden haben.

Der Ellenbogenknochen war zerbrochen und zeigte

auch im Innern seiner Masse die Färbung. Der Verfasser überzeugte sich, dass diese nicht von Kupfer herrührt, sondern, wie er durch Schmelzen mit Alkali fand, aus phosphorsaurem Eisen besteht.

Die Markröhre der Knochen zeigte sich unter der Lupe mit vielen glänzenden Punkten besetzt, welche unter dem Mikroskop als rhomboïdale Prismen erschienen, wovon die einen durch horizontale Prismen begrenzt, die andern dagegen von oktaëdrischen Flächen an beiden Enden der Macrodiagonale begrenzt waren.

Die Krystalle konnten ihrer geringen Grösse wegen nicht gemessen werden, doch reichte das Material hin, Phosphorsäure und Eisen darin genau nachzuweisen. Die Krystallform dieser Verbindung machte es gewiss, dass diese Krystalle Vivianit seien.

Die Entstehung dieser Verbindung ist so zu erklären, dass der phosphorsaure Kalk der Knochen durch das eisenhaltige Wasser, in welchem sie auf diesem Gottesacker gelegen haben mögen, zersetzt wurde und sich phosphorsaures Eisen daraus gebildet hat.

Bekanntlich hat auch schon früher Haidinger*) das Vorkommen von Vivianit in einem menschlichen Knochen beschrieben und seine Entstehung ähnlich erklärt. Auch Schlossberger fand in dem Magen eines Strausses zwei Nägel, welche gänzlich mit phosphorsaurem Eisen überzogen waren.

---

5) *Wasser- und Fettgehalt der Ziegenmilch zu verschiedenen Tageszeiten.*

Während nach Bödecker (s. dies. Journ. LXVIII, 24) der Buttergehalt der Kuhmilch von Morgen zu Abend constant zunimmt, ist dies nach den Versuchen von W. Wicke (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVIII, p. 124) bei der Ziegenmilch nicht der Fall, es zeigt sich hier vielmehr

*) Dies. Journ. XLVI, 181.

ein Steigen und Fallen nach allen drei Tageszeiten, wie nachstehende Tabelle der Analysen ausweist:

| | | Morgenmilch. | Mittagmilch. | Abendmilch. |
|---|---|---|---|---|
| 7. Januar. | Butter | 3,44 | 5,59 | 5,62 |
| | Wasser | 87,01 | — | 84,45 |
| 8. „ | Butter | 3,74 | 5,51 | 4,51 |
| | Wasser | — | 84,15 | 85,56 |
| 9. „ | Butter | 3,48 | 3,465 | 4,56 |
| | Wasser | 86,425 | 87,01 | 85,85 |
| 11. „ | Butter | — | 4,76 | 6,74 |
| | Wasser | — | 85,05 | 82,405 |
| 12. „ | Butter | 6,76 | 5,66 | 5,29 |
| | Wasser | 82,95 | 83,87 | 84,52 |
| 13. „ | Butter | 4,54 | 4,68 | 4,63 |
| | Wasser | 85,33 | 85,16 | 84,81 |
| 14. „ | Butter | 5,205 | 4,51 | 5,22 |
| | Wasser | 83,75 | 85,15 | 83,46 |
| 15. „ | Butter | 5,09 | 5,4 | |
| | Wasser | 83,89 | 82,315 | |

Mittel aus allen Bestimmungen:

| | |
|---|---|
| Butter | 4,92 |
| Wasser | 84,65 |

In vier Fällen wurde auch die quantitative Bestimmung des Milchzuckers und der Salze ausgeführt, in denen kein Wechsel zu bemerken ist.

Es ergaben an Salzen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 13. Jan. | Morgenmilch | 0,48 | p. C. |
| 14. „ | „ | 0,46 | „ |
| 14. „ | Mittagmilch | 0,47 | „ |
| 15. „ | „ | 0,48 | „ |

An Milchzucker:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 12. Jan. | Morgenmilch | 4 | „ |
| 13. „ | „ | 4,57 | „ |
| 15. „ | „ | 4,52 | „ |
| 15. „ | Mittagmilch | 4,57 | „ |

Die Analyse wurde nach Haidlen ausgeführt, nur mit dem Unterschied, dass statt Gyps eine gewogene

Menge gepulverter Schwerspath angewendet wurde, um nach dem Eindampfen zur Trockne sogleich die Asche bestimmen zu können.

Das Thier, dessen Milch untersucht wurde, erhielt als Futter Heu, Rauhstroh und Abfälle aus der Küche; es war trächtig.

---

6) *Ueber eine Verbindung des Baryts mit Alkohol.*

Berthelot erhielt (*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *sér. t. XLVI*, 1856, *p.* 180) eine der von Dumas und Peligot beschriebenen Verbindung von Baryt mit Methylalkohol ähnliche Verbindung des Baryts mit Aethylalkohol, welche sich aber nur mit vollkommen wasserfreiem Alkohol bildet.

In eine mit absolutem Alkohol gefüllte Flasche bringt man eine gewisse Quantität wasserfreien Baryt, der bald darin zerfällt.

Nach ein oder zwei Tagen filtrirt man, wobei man alle atmosphärische Feuchtigkeit abhält; es hat sich ungefähr $^1/_{1000}$ vom Gewichte des Baryts gelöst. Fügt man zu dieser Lösung noch einige Stückchen wasserfreien Baryt, so zerfallen sie in 8—10 Stunden und die Flüssigkeit färbt sich schwach gelblich. Sie enthält alsdann 0,77 Grm. Baryt in 10 C. C. Flüssigkeit gelöst. Durch Zusatz von wenig Wasser entsteht darin ein bedeutender Niederschlag, der sich in mehr Wasser wieder löst. Wird diese alkoholische Barytlösung gekocht, so trübt sie sich und es entsteht ein sehr reichlicher, körniger Niederschlag, welcher diese Verbindung des Alkohols mit Baryt ist. Beim Erkalten der Flüssigkeit löst sich dieser Niederschlag wieder und die Trübung verschwindet gänzlich.

Der Niederschlag wurde heiss abfiltrirt und im Vacuum getrocknet. Er scheint die Formel zu haben:

$$BaO, C_4H_6O_2.$$

Es ist aber schwer, die Verbindung von der Mutterlauge zu trennen, diese lässt beim Verdunsten im Vacuo eine Verbindung von mehreren Aequivalenten Baryt auf 1 Aeq. Alkohol zurück.

---

### 7) *Die durch Gährung des diabetischen Harns entstehende flüchtige Säure.*

Die bei der sauren Gährung des diabetischen Urins sich bildende Säure wurde von Fonberg für Buttersäure gehalten. C. Neubauer (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVII, pag. 129) hat über diesen Gegenstand neue Untersuchungen angestellt, aber die Anwesenheit der Buttersäure nicht finden können.

Den Process der sauren Gährung des diabetischen Harns hat Fonberg richtig beschrieben. Es bildeten sich Hefekügelchen, kein Alkohol. Die Gährung, welche nach mehren Tagen in Stillstand gerathen, setzte sich bei Absättigung der Säure durch Natron fort und wenn aller Zucker zerstört ist, hat sich auch der Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt.

Die neutrale Flüssigkeit, erhalten durch Gährung bei 20 — 26° und zeitweilige Absättigung mit Natronlauge, wurde über freiem Feuer auf $^1/_4$ ihres Volums eingedampft, mit Weinsäure sauer gemacht und destillirt, so lange noch saures Destillat überging. Dieses widerlich riechende Liquidum wurde mit $\dot{N}a\ddot{C}$ gesättigt, zur Trockne gebracht und die Salzmasse mit Schwefelsäure destillirt. Dabei ging ein saures Wasser, welches nur Essigsäure nachweisbar enthielt, über und im Kühlrohr erstarrte Benzoësäure (von der Hippursäure des Harns).

Die Angabe v. Becker's, dass auch normaler frischer Harn in kurzer Zeit erhebliche Mengen von Zucker zersetzen solle, fand der Verf. nicht bestätigt. Es trat vielmehr alkalische Reaction ein, die Flüssigkeit enthielt keine Essigsäure, aber noch viel Zucker, brauste mit Säuren auf und war alles ihres Harnstoffs beraubt.

Die von Städeler im Kuhharn entdeckten flüchtigen Säuren war der Verf. in 20 Pfund frischen Harns nicht nachzuweisen im Stande, obwohl er genau nach Städeler's Vorschrift verfuhr. Da er aber wegen der zur Erhaltung des sauren Zustandes der Flüssigkeit erforderlichen grossen Menge Salzsäure eine anderweitige zersetzende Wirkung

der letzteren argwohnte, nahm er in einem zweiten Versuch Phosphorsäure statt der Salzsäure. Das saure Destillat, auf welchem ein dünnes Häutchen schwamm, wurde mit einer gewogenen Menge Kalihydrat destillirt. Das Uebergegangene enthielt nur eine Spur des von Städeler beschriebenen Oels. Der Rückstand in der Retorte wurde nun mit so viel Schwefelsäure, dass $^5/_6$ des Kalis gesättigt waren, destillirt und dabei ging eine milchige saure Flüssigkeit über, die Phenylsäure und Essigsäure enthielt, in welcher aber die andern Säuren Städeler's nicht nachweisbar waren.

In einem dritten Versuch wurde ein schwach alkalischer Harn auf die oben beschriebene Art mit Phosphorsäure behandelt, aber es konnte in den Destillaten nichts als Phenylsäure und Benzoësäure entdeckt werden.

---

### 8) *Darstellung des Cumarins.*

Am zweckmässigsten erhält man nach Gössmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVIII, p. 66) das Cumarin folgendermassen:

Fein zerschnittene Tonkabohnen werden mit ihrem gleichen Volum 80procentigen Weingeist bis nahe zum Sieden erhitzt, dies nochmals wiederholt und die vereinigten Filtrate so lange der Destillation unterworfen, bis der Retorteninhalt sich zu trüben beginnt. Dann versetzt man letztere mit dem 4fachen Volum Wasser, wobei Fett und Cumarin sich ausscheiden. Wird dies Gemenge bis zum Sieden erhitzt und durch ein mit Wasser benetztes Filter gegossen, so bleibt auf letzterem das Fett und aus dem Filtrat krystallisirt reines Cumarin. Aus der Mutterlauge davon erhält man beim Verdampfen noch mehr, aber nicht farblos, und es ist daher Entfärbung durch Thierkohle erforderlich. Die Ausbeute war auf 1 Pfund Tonkabohnen 7 Grm. Cumarin.

---

# XXXVII.

# Untersuchungen über die Wachsthumsverhältnisse der Gerstenpflanze.

Von

Dr. H. Scheven.

Die im Folgenden mitgetheilte Untersuchung wurde im verflossenen Jahre auf der landwirthschaftlichen Versuchsstation Möckern auf Veranlassung des Herrn Dr. Ritthausen und theils in Anschluss an dessen Untersuchungen über das Pflanzenwachsthum ausgeführt.

Die meisten chemischen Untersuchungen der Pflanzen betrafen bisher entweder einzelne Theile derselben im Zustande der Reife, wie Samen, Wurzeln etc., oder geschahen ohne Rücksicht auf die Periode des Wachsthums. Die so gewonnenen Resultate lehren uns wohl, welche Bestandtheile und welche Mengen derselben wir in einer Ernte gewinnen, resp. dem Boden entnehmen; sie lassen aber nicht erkennen, ob z. B. alle darin enthaltenen anorganischen Bestandtheile nothwendig für den Lebensprocess der Pflanze oder ob einige nur zufällig und zugleich mit den übrigen durch die Pflanze dem Boden entzogen wurden. Noch weniger gestatten sie uns einen sicheren Schluss über einen etwaigen Zusammenhang zwischen den anorganischen und organischen Pflanzenbestandtheilen; ob die einzelnen Mineralkörper einen bestimmenden Einfluss auf die Bildung der verschiedenen organischen Körper ausüben. Um über diese Verhältnisse der Ernährung und des Wachsthums der Pflanzen Aufschluss zu erlangen, sind andere Wege der Untersuchung einzuschlagen. Einmal synthetische Versuche, wie solche bereits in zahlreichen Reihen von dem Fürsten zu Salm-Horstmar angestellt wurden, indem man die Pflanze unter bestimmt gegebenem Verhältniss der einzelnen Nährstoffe wachsen lässt.

Dann aber die analytische Untersuchung der Pflanzen in ihren verschiedenen Vegetationsperioden, und zwar mit

Bestimmung der absoluten Mengenverhältnisse der einzelnen anorganischen wie organischen Stoffe in dem den verschiedenen Perioden entsprechenden Gewicht der ganzen Pflanze. Die Wichtigkeit dieser Untersuchungen ist vielfach erkannt und mehrere Forscher haben bereits ihre Thätigkeit darauf verwendet. Ich erwähne nur die schönen Untersuchungen von Boussingault, Schleiden und Schmidt, und in neuester Zeit von Stöckardt und von Wolff.

Als zunächst von dem grössten Interesse hat man die Culturpflanzen zum Gegenstand der Untersuchung gemacht, als solche wurde auch von uns die gemeine Gerste gewählt.

Der Boden des Versuchsfeldes, auf dem dieselbe erbaut wurde, ist ein sandiger Lehm, Ackerclasse IV. Das Feld hatte in den vorhergegangenen Jahren 1852 Roggen, 1853 Hafer, von beiden eine schwache Ernte getragen; erhielt im Herbste eine schwache Düngung und wurde 1854 mit Rothklee ohne Deckfrucht bestellt, von dem zwei Schnitte genommen. Der Klee winterte in Folge der strengen Kälte aus und das Feld wurde ohne weitere Düngung im Frühjahr 1855 zur Bestellung mit Gerste hergerichtet. Durch den vorhergegangenen langen und strengen Winter verspätete sich dies über die gewöhnliche Zeit hinaus, zumal bei der Beschaffenheit des vorliegenden Bodens das Austrocknen nur langsam erfolgte. Eine Parcelle von 12 □R. wurde am 25. Mai mit 8 Pfd. Probsteigerste besät und die möglichste Sorgfalt auf die gleichmässige Vertheilung des Samens verwendet. Bei der günstigen Witterung lief die Saat bald auf und zeigte eine üppige und kräftige Entwicklung, die die Pflanze auch in ihrem ferneren Wachsthum beibehielt. Mitte Juli stand die Gerste in voller Blüthe und hatte am 21. August die völlige Reife erlangt. Die ganze Vegetation mit Einschluss des Keimens dauerte sonach 88 Tage. Nach Boussingault's Angabe erfordert die Gerste im Elsass 92 Tage; nach Anderer Angabe in nördlicheren Gegenden 106 — 120 Tage (Schleiden Encyclopädie).

Die beobachteten Temperaturverhältnisse waren:

| | | |
|---|---|---|
| Mittlere Temperatur im Mai | 8,89° | R. |
| „ „ vom 25—31. Mai | 12,50 | „ |
| „ „ im Juni | 13,24 | „ |
| „ „ „ Juli | 13,69 | „ |
| „ „ „ August | 14,15 | „ |

Während der 88 Vegetationstage vom 25. Mai bis 21. August 13,43° R.

Die während derselben Zeit an 49 Regentagen gefallene Regenmenge betrug für eine Fallfläche von 0,276 □Meter 46656 Grm. oder 6″ 2,32‴ Par.

Für die Fläche einer Hectare beträgt dies 1690217 Kilogrm.

Durch die häufigen Regentage war man in der Wahl der Zeitabschnitte für die einzelnen Untersuchungen mehr oder weniger behindert, da man, um auch das Vegetationswasser genau bestimmen zu können, das Material nur nach regenfreien Tagen einsammeln durfte. Es geschah dies stets zur vorgeschrittenen Tageszeit, in den Stunden nach Mittag.

Was nun den einzuschlagenden Weg betrifft, um für die verschiedenen Perioden eine vergleichbare Grösse von Pflanzenmasse zu haben, die also in ihrem relativen Verhältniss das mittlere Pflanzenindividuum in seiner fortschreitenden Entwicklung repräsentirt, so war dies wohl am sichersten auf die Weise erreicht, dass man von einem gleichmässig bestandenen Felde jedes Mal auf einer gleichen Fläche die Menge der producirten Pflanzenmasse bestimmte, die alsdann einer nahezu gleichen Anzahl Pflanzen entsprach. Nachdem solches bereits in den ersten beiden Untersuchungen geschehen, lagerte sich in Folge heftiger Regengüsse grade die am gleichmässigsten bewachsene Hälfte unseres Versuchsfeldes. Man musste annehmen, dass hierdurch ein weiteres normales Wachsthum gehindert sei und nahm zu den drei letzten Untersuchungen das Material von der weniger gleichmässig bestandenen Fläche, wobei jedoch eine Correction angebracht werden musste. Zu diesem Ende bestimmte man das Gewicht

einer Anzahl Halme und berechnete daraus die auf einer □R. gewachsene Halmzahl. Aus den so erhaltenen näher übereinstimmenden Zahlen wurde das Mittel genommen und durch Multiplication mit dem Gewicht des einzelnen Halmes die auf einer □R. producirte Pflanzenmasse berechnet.

Zur Vollständigkeit der Untersuchung hätte allerdings gehört, dass auch die Wurzeln überall mit in Untersuchung gezogen wären. Die Beschaffenheit des Bodens aber machte es fast unmöglich, dieselben unversehrt und in der erforderlichen Menge zu beschaffen. Durch Abwaschen der verletzten Wurzeln zur Entfernung des anhängenden Erdreichs musste man ferner fürchten, nicht unbeträchtliche Mengen der löslichen Bestandtheile zu entfernen. Die erhaltenen Resultate sind daher zweifelhaft und in der folgenden Mittheilung unerwähnt gelassen. Ich bemerke daher, dass unter „*Ganze Pflanze*" stets nur der über der Erde gewachsene Theil, welcher möglichst nahe an der Wurzel abgeschnitten wurde, zu verstehen ist.

Die Untersuchung wurde vorgenommen:

I. Per. am 28. Juni. Die Pflanze 1 Fuss hoch, hat nach dem Cotyledo meist das 4te Blatt entwickelt.

II. „ „ 17. Juli. Volle Blüthe; alle Theile der Pflanze grün und in voller Lebensthätigkeit.

III. „ „ 30. Juli. Untere Blätter vertrocknet, obere Pflanze grün, in den Aehren schon eine reichliche Menge Stärke abgelagert.

IV. „ „ 8. Aug. Blätter meist vertrocknet, Aehren noch grünlich, Körner weich.

V. „ „ 21. Aug. Völlige Reife.

Die bei der Untersuchung angewendeten analytischen Methoden sind in den meisten Fällen dieselben, wie bei den bisher von der Versuchsstation Möckern veröffentlichten Untersuchungen. Der Wassergehalt wurde immer

urch Austrocknen im Luftbade bei 110° C. bestimmt, wo rockensubstanz oder wasserfrei angegeben.

## I. Die organischen Bestandtheile der Pflanze.

### *A, Zunahme der Pflanzenmasse in den verschiedenen Wachsthumsperioden.*

Die directen Untersuchungen ergaben:

| | Erntegew. auf 1 Q.-R. | Gewicht v. 100 Halmen. | Zahl d. Halme auf 1 Q.-R. | Erntegew. f. 8326 Halme pr. Q.-R. ber. |
|---|---|---|---|---|
| | Grm. | Grm. | | Grm. |
| I. Per. | 16690 | — | — | 16690 |
| II. „ | 35750 | — | — | 35750 |
| III. „ | 38250 | 436,0 | 8772 | 36301 |
| IV. „ | 28250 | 350,0 | 8071 | 29141 |
| V. „ a. | 18600 | 275,4 | 6036 | 22729 |
| b. | 27650 | 334,5 | 8266 | — |

Als Mittel der Bestimmungen von 3, 4 und 5b. ergiebt sich 8326 Halme für die Q.-R., welche Zahl der folgenden Berechnung des Erntegewichtes zu Grunde gelegt ist. 5b. wurde zum Vergleich von der lagernden Gerste genommen, die einen um 10 p. C. höhern Wassergehalt zeigte, dem entsprechend das Gewicht der 100 Halme erhöht ist. Zur weiteren Untersuchung wurde jedoch nur von der nicht lagernden Gerste verwendet.

Erntegewicht von einer Hectare in Kilogrammen:*)

| | Frisch. | Trockensubst. | p. C. der Trockensubstanz. | Wasser. |
|---|---|---|---|---|
| | Kil. | Kil. | p. C. | Kil. |
| I. Per. | 9060,1 | 1427,2 | 15,75 | 7632,9 |
| II. „ | 19388,6 | 5011,9 | 25,85 | 14376,7 |
| III. „ | 19711,5 | 6055,3 | 30,72 | 13656,2 |
| IV. „ | 15823,5 | 6482,8 | 40,97 | 9340,7 |
| V. „ | 12450,8 | 7207,7 | 57,89 | 5342,1 |

*) 1 Hectare = 543 Q.-R. sächs. Erhöht man sämmtliche Zahlen um 12 p. C., so erhält man die entsprechenden Werthe für 1 sächs. Acker in Pfunden.

| | Zahl der Veget.-Tage. | Zunahme an Trockensbst. | Zunahme f. 1 Tag. | Tägl. Zunahme in p. C. d. reifen Pflanze. |
|---|---|---|---|---|
| | | Kil. | Kil. | p. C. |
| I. Per. | 34 Tage | 1427,2*) | 41,97 | 0,58 |
| II. „ | 19 „ | 3584,7 | 188,67 | 2,61 |
| III. „ | 13 „ | 1043,4 | 80,26 | 1,11 |
| IV. „ | 9 „ | 427,5 | 47,50 | 0,65 |
| V. „ | 13 „ | 724,9 | 55,76 | 0,77 |

Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich:

1) Die Zunahme der Pflanze an vegetabilischer Masse d. h. an Trockensubstanz erfolgt fortwährend bis zu Ende der Vegetation; dieselbe ist jedoch nicht zu allen Zeiten eine gleichmässige. In der Blüthe entwickelt die Pflanze die grösste Lebensthätigkeit, assimilirt sie die grösste Menge von Nahrungsstoffen, indem zu dieser Zeit noch alle Organe für die vitalen Processe thätig sind, während später zuerst die Blätter absterben und aufhören, weiterhin mitzuwirken. In dem hier beobachteten Falle wurden in 19 Tagen, nahe $^1/_5$ der ganzen Vegetationszeit, 49,7 p. C der Trockensubstanz producirt. Die absolute Zunahme von der 1. bis 5. Periode ist =

$$1 : 3{,}5 : 4{,}2 : 4{,}5 : 5{,}0,$$

von der Blüthe bis zur Reife =

$$1 : 1{,}2 : 1{,}3 : 1{,}4.$$

2) Die procentische Menge des Vegetationswassers ist in der jungen Pflanze am grössten und nimmt fortwährend ab; es geschieht dies in beschleunigter Weise mit dem Herannahen der Reife. Dagegen hat die absolute Menge des Wassers in der ganzen Pflanze erst zur Blüthezeit ihre grösste Höhe erreicht und erhält sich noch längere Zeit nachher nahe auf derselben.

### *B. Die elementaren Bestandtheile der Pflanze.*

Bei der Auswahl des zur Untersuchung verwendeten Materials wurde stets die Vorsicht angewendet, dass man

*) Diese Zahl ist nicht ganz genau; man müsste davon die Trockensubstanz der zum Keimen und Wachsen gelangten Gerste in Abzug bringen. In 169 Kil. gesäter Gerste sind 144,4 Kil. Trockensubstanz.

eine grössere Quantität ganzer Pflanzen zerkleinerte und durch sorgfältiges Mischen ein möglichst gleichförmiges Gemenge aller Pflanzentheile herstellte.

Die Elementaranalyse nach der Methode von Erdmann und Marchand ausgeführt, ergab:

I. 0,367 Grm. Trockensubstanz gaben 0,614 C̈ und 0,203 Ḣ.

II. 0,339 Grm. Tr.-S. = 0,582 C̈ und 0,181 Ḣ.

III. 0,607 „ „ = 0,992 C̈ und 0,325 Ḣ.

IV. 0,404 „ „ = 0,669 C̈ und 0,221 Ḣ.

V. 0,392 „ „ = 0,619 C̈ und 0,214 Ḣ.

Bei der *Stickstoffbestimmung* nach der Peligot'schen Methode mittelst titrirter S̈ wurde erhalten:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| I. | 0,620 Grm. Tr.-S. gaben | 0,023120 $NH_3$ | = 3,071 | p. C. N |
| | 0,641 „ „ „ | 0,023757 $NH_3$ | = 3,052 | „ N |
| | | Mittel | = 3,061 | p. C. N |
| II. | 0,645 Grm. Tr.-S. gaben | 0,013512 $NH_3$ | = 1,725 | p. C. N |
| III. | 0,662 „ „ „ | 0,0119218 „ | = 1,483 | „ N |
| IV. | 0,677 „ „ „ | 0,0093277 „ | = 1,135 | „ N |
| | 0,663 „ „ „ | 0,0089181 „ | = 1,108 | „ N |
| | | Mittel | = 1,121 | p. C. N |
| V. | 0,676 „ „ „ | 0,0105933 $NH_3$ | = 1,290 | p. C. N |

Der *Aschengehalt* wurde durch Verbrennen im Platintiegel über der Weingeistlampe bei möglichst niedriger Temperatur bestimmt; es wurde gefunden:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| I. | 0,983 Grm. Tr.-S. gaben | 0,119 Grm. Asche | = 12,105 | p. C. |
| | 1,098 „ „ „ | 0,130 „ „ | = 11,835 | „ |
| | | Mittel | = 11,970 | p. C. |
| II. | 1,002 „ „ „ | 0,075 „ Asche | = 7,485 | p. C. |
| III. | 1,318 „ „ „ | 0,088 „ „ | = 6,672 | „ |
| IV. | 1,989 „ „ „ | 0,139 „ „ | = 6,987 | „ |
| V. | 2,141 „ „ „ | 0,133 „ „ | = 6,211 | „ |

Demnach ist die Zusammensetzung von 100 Theilen der Trockensubstanz:

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| Organ. Subst. | 88,030 | 92,515 | 93.328 | 93,013 | 93,789 |
| Asche | 11,970 | 7,485 | 6,672 | 6,987 | 6,211 |
| Stickstoff | 3,061 | 1,725 | 1,483 | 1,121 | 1,290 |
| Kohlenstoff | 45,62 | 46,75 | 44,59 | 45,12 | 43,02 |
| Wasserstoff | 6,13 | 5,91 | 5,94 | 5,96 | 6,05 |
| Sauerstoff | 33,22 | 38,13 | 41,32 | 40,81 | 43,43 |

Diese Zahlen lassen durchaus keine Regelmässigkeit in den Schwankungen der Zusammensetzung erkennen, doch tritt diese deutlich hervor, wenn man nach Abzug der Asche die Bestandtheile auf **100** Gewichtstheile der organischen Substanz berechnet.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 51,83 | 50,54 | 47,78 | 48,52 | 45,87 |
| Wasserstoff | 6,97 | 6,39 | 6,37 | 6,52 | 6,46 |
| Sauerstoff | 37,72 | 41,21 | 44,26 | 43,86 | 46,30 |
| Stickstoff | 3,48 | 1,86 | 1,59 | 1,20 | 1,37 |

Auf einer Hectare erntete man:

| | Kil. | Kil. | Kil. | Kil. | Kil. |
|---|---|---|---|---|---|
| Org. Subst. | 1256,4 | 4636,8 | 5651,3 | 6039,7 | 6760,1 |
| Asche | 170,8 | 375,1 | 404,0 | 442,9 | 477,6 |
| Stickstoff | 43,6 | 86,4 | 89,8 | 72,6 | 92,9 |
| Kohlenstoff | 651,2 | 2343,5 | 2700,2 | 2930,6 | 3100,8 |
| Wasserstoff | 87,5 | 296,3 | 359,9 | 393,8 | 436,7 |
| Sauerstoff | 473,9 | 1910,9 | 2501,2 | 2649,1 | 3129,9 |

Die absolute Zunahme in den verschiedenen Perioden verhält sich:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Organ. Subst. | 1 : 3,69 | : 4,50 | : 4,80 | : 5,38 |
| Asche | 1 : 2,19 | : 2,36 | : 2,59 | : 2,80 |
| Kohlenstoff | 1 : 3,59 | : 4,14 | : 4,50 | : 4,76 |
| Wasserstoff | 1 : 3,38 | : 4,34 | : 4,73 | : 5,00 |
| Sauerstoff | 1 : 4,03 | : 5,27 | : 5,59 | : 6,60 |
| Stickstoff | 1 : 1,98 | : 2,06 | : — | : 2,13 |

Da die Zeitdauer der Perioden in unserer Untersuchung eine ungleiche ist, so stellt sich das Verhältniss der absoluten Zunahme deutlicher heraus, wenn wir dieselbe auf den einzelnen Vegetationstag berechnen.

Tägliche Zunahme auf einer Hectare in Kilogrm.

| | Org. Sbst. Kil. | Asche. Kil. | Kohlenst. Kil | Wasserst. Kil. | Sauerst. Kil. | Stickstoff. Kil. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I. | 36,95 | 5,11 | 19,15 | 2,57 | 13,94 | 1,28 |
| II. | 177,91 | 10,75 | 89,07 | 10,99 | 75,63 | 2,25 |
| III. | 78,04 | 2,22 | 27,43 | 4,89 | 45,40 | 0,26 |
| V. | 50,40 | 3,34 | 18,21 | 3,49 | 28,57 | 0,14 |

Den Gehalt der reifen Pflanze = 100 gesetzt beträgt die tägliche Zunahme in Procenten:

| | Org. Sbst. Proc. | Asche. Proc. | Kohlenst. Proc. | Wasserst. Proc. | Sauerst. Proc. | Stickst. Proc. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I. | 0,54 | 1,07 | 0,61 | 0,59 | 0,44 | 1,37 |
| II. | 2,63 | 2,25 | 2,87 | 2,51 | 2,41 | 2,42 |
| III. | 1,15 | 0,46 | 0,88 | 1,12 | 1,44 | 0,27 |
| V. | 0,74 | 0,70 | 0,59 | 0,79 | 0,91 | 0,15 |

Bei dem abweichenden Stickstoffgehalte der Pflanzen aus der vierten Untersuchungsperiode ist diese hier ausgeschlossen und der Zeitraum von der 3. bis 5. in eins gerechnet.

Aus vorstehender Zusammenstellung der analytischen Resultate ergiebt sich:

1) Die elementare Zusammensetzung der organischen Substanz lässt, wenn wir die Abweichung in der 4. Per. unberücksichtigt lassen, deutlich eine regelmässige Abnahme des procentischen Kohlenstoffgehaltes erkennen. Dieselbe beträgt von der 1. bis 5. Per. fast genau 6 Proc. Es folgt daraus, dass die Pflanze in ihrer Jugend kohlenstoffreichere Verbindungen bildet, dass zu dieser Zeit auf eine gleiche Menge assimilirten Kohlenstoffs mehr Sauerstoff ausgeschieden wird, wie in den späteren Entwicklungsperioden. Bei der jungen Pflanze steht dies in Zusammenhang mit der hier vorherrschenden Bildung der Proteinverbindungen; in den späteren Perioden dagegen ist die Abnahme des Kohlenstoffgehaltes bedingt durch die vorwiegende Bildung der Stärke gegenüber der Holzfaser und den andern Bestandtheilen. Es enthalten nämlich in runden Zahlen: die Proteinverbindungen 54, die Holzfaser 50, die Stärke 45 Proc. Kohlenstoff.

2) Dem entsprechend ändert sich das relative Verhältniss zwischen dem in den verschiedenen Perioden aufgenommenen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Es ist dies:

| | Kohlenst. | | Wasserst. | | Sauerst. |
|---|---|---|---|---|---|
| I. Per. | 100 | : | 13,4 | : | 72,8 |
| II. „ | 100 | : | 12,3 | : | 84,9 |
| III. „ | 100 | : | 17,8 | : | 165,5 |
| V. „ | 100 | : | 19,1 | : | 156,9 |

Besonders markirt sich die plötzlich vermehrte Zunahme des Wasserstoff und Sauerstoff in der 3. Per., wo nach der Blüthe die Ablagerung der Stärke in den Samen beginnt.

Der procentische Gehalt an Stickstoff und Aschenbestandtheilen ist bei der jungen Pflanze am grössten und vermindert sich mit der fortschreitenden Entwicklung. Die absolute Zunahme beider erfolgt nicht in gleichem Verhältniss, wie die Vermehrung der vegetabilischen Substanz überhaupt, so dass auf eine gleiche Menge neugebildeter Pflanzenmasse auch eine entsprechende Menge Stickstoff und Aschenbestandtheile aufgenommen würde. Wenn in der ersten Periode die Aufnahme dieser die der übrigen Bestandtheile weit überragt, und in der zweiten Periode bei allen Bestandtheilen nahezu in gleichem Verhältnies erfolgt, so tritt nach der Blüthe die Zunahme des Stickstoffs und der Asche ganz zurück. In dem hier beobachteten Falle vermehrt sich von der Blüthe bis zur Reife die Trockensubstanz wie **100 : 143,8**

Asche „ **100 : 127,3**

Stickstoff „ **100 : 107,5.**

### *C. Die näheren Bestandtheile der Pflanze.*

Die Untersuchung beschränkt sich hier auf die Feststellung des quantitativen Verhältnisses der Hauptgruppen der organischen Verbindungen, der Fett- und wachsartigen Substanz, der eiweissartigen und stickstofffreien Verbindungen.

Die Holzfaser wurde durch Behandlung der Substanz mit einer 2 Proc. haltenden Schwefelsäure und einer gleichen Kalilösung bestimmt.

Mit Fettsubstanz ist der in Aether lösliche Theil der Trockensubstanz bezeichnet.

Die Proteinverbindungen wurden aus dem Stickstoffgehalt durch Multiplication mit dem Factor **6,33** berechnet, den Stickstoffgehalt derselben zu **15,8** p. C. angenommen.

Die Summe der übrigen stickstofffreien organischen erbindungen endlich aus der Differenz bestimmt. Es rde gefunden:

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| asser | 84,247 | 74,150 | 69,280 | 59,030 | 42,109 |
| ockensubst. | 15,750 | 25,85 | 30,72 | 40,97 | 57,89 |

In 100 Theilen der Trockensubstanz:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| che | 11,970 | 7,485 | 6,672 | 6,987 | 6,811 |
| lzfaser | 27,612 | 37,708 | 36,707 | 32,806 | 33,802 |
| ttsubst. | 3,452 | 3,888 | 2,269 | 1,689 | 1,344 |
| ickstofffr. Subst. | 37,590 | 40,000 | 44,974 | 51,323 | 50,478 |
| oteinsubst. | 19,376 | 10,919 | 9,387 | 7,195 | 8,165 |

Auf einer Hectare geerntet:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| lzfaser | 394,0 Kil. | 1839,8 K. | 2222,7 K. | 2126,7 K. | 2436,3 K. |
| ttsubstanz | 49,2 „ | 194,8 „ | 136,8 „ | 109,4 „ | 96,8 „ |
| ickstofffr. Sbst. | 536,4 „ | 2004,7 „ | 2723,3 „ | 3327,1 „ | 3640,3 „ |
| oteinsubst. | 276,5 „ | 547,2 „ | 568,4 „ | 466.4 „ | 588,5 „ |

Das Verhältniss der näheren Bestandtheile in der lanze zeigt:

1) Die fett- und wachsartige Substanz, über deren emische Natur und Bedeutung für das Pflanzenleben uns gut wie nichts bekannt, finden wir sowohl ihrer prontischen wie absoluten Menge nach am meisten in der ühenden Pflanze. Sie vermindert sich mit der weiteren ntwicklung und müsste man annehmen, dass sie dabei sgeschieden oder eine Zersetzung und Umbildung erhre.

2) Der Holzfasergehalt ist im Verhältniss zur Trockenbstanz ebenfalls in der zweiten Periode am grössten, wo e Bildung des Zellstoffs nicht blos gegen die übrigen erioden hervortritt, sondern auch die Bildung aller andern estandtheile der Pflanze überragt. Die Halmfrucht hat it der vollendeten Blüthe fast ihre ganze Ausdehnung reicht; die weitere Vermehrung der Holzfaser wird daer weniger auf der Neubildung von Zellen, als vielmehr f der Verdickung der bereits vorhandenen Zellwände eruhen.

3) Anders verhält es sich mit den stickstofffreien Beandtheilen, deren procentische wie absolute Menge fortährend bis zur Reife der Pflanze zunimmt, von denen war ebenfalls zur Blüthenzeit relativ die grösste Menge

producirt wird, deren Bildung aber auch später noch in hohem Grade stattfindet. Es ist nämlich die absolute Zunahme

der Holzfaser = 1 : 4,79 : 5,64 : 5,39 : 6,18
„ stickstofffr. Subst. = 1 : 3,73 : 5,07 : 6,20 : 6,78

und das relative Verhältniss beider in der täglichen Zunahme der verschiedenen Perioden, die Holzfaser als Einheit gesetzt:

I. 1 : 1,3
II. 1 : 1,
III. 1 : 2,2
IV. 1 : 4,3

Hier zeigt sich deutlich, wie besonders in der letzten Zeit der Vegetation die Bildung der stickstofffreien Substanzen vorherrscht.

4) Es lassen sich sonach besonders drei Abschnitte in den Bildungsprocessen der Gerstenpflanze unterscheiden, die in den Hauptpuncten auch für die übrigen Halmfrüchte und Gramineen möchten geltend sein. In der Jugend der Pflanze findet vor Allem die Aufnahme der anorganischen und die Bildung der stickstoffhaltigen Bestandtheile statt.

Den zweiten Abschnitt bis zur vollendeten Blüthe charackterisirt die enorme Vermehrung der Holzfaser, bedingt durch die hier stattfindende Anlage der Pflanze in ihrem ganzen Umfange. In der Zeit nach der Blüthe endlich ist die Thätigkeit des Pflanzenorganismus vorwaltend auf die Bildung der stickstofffreien Substanz gerichtet, die sich zum grössten Theil als Stärke in den Samen ablagert.

*D. Die Vertheilung der Pflanzenmasse überhaupt so wie der näheren Bestandtheile auf die einzelnen Organe der Pflanze.*

Man hat sich hier, wie im vorigen Abschnitte auf die Bestimmung der Hauptgruppen der Verbindungen beschränkt. Es wäre sonst von nicht geringerem Interesse gewesen, die Untersuchung auch nach dieser Richtung weiterhin auszudehnen und sowohl die Elementarstoffe, wie in's Besondere die einzelnen Aschenbestandtheile in ihrer Wanderung durch die Pflanze zu verfolgen. — Es

ommen nur die 4 letzten Perioden in Betracht, da bei er ersten noch keine entschiedene Differenzirung zwischen tengel und Blatt stattfand.

Indem man von einer grösseren Anzahl Pflanzen das las Gewicht der einzelnen Theile bestimmte fand man die procentische Zusammensetzung wie folgt:

| | II. | III. | IV. | V. | |
|---|---|---|---|---|---|
| Halme*) | 47,38 | 50,77 | 43,2 | 46,1 | |
| Blätter | 37,24 | 19,72 | 14,3 | 12,1 | |
| Aehren | 15,38 | 29,51 | 42,5 | 41,8 | 35,59 Körner<br>6,21 Spreu. |

Da der Wassergehalt der einzelnen Organe, wie wir weiterhin sehen werden, verschieden, so stellt sich in der Trockensubstanz das Verhältniss etwas anders und zwar zu Gunsten der wasserärmeren Theile.

Auf einer Hectare erntete man an Trockensubstanz:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Halme | 2216 Kil. | 2763 Kil. | 2048 Kil. | 2534 Kil. | |
| Blätter | 1881 „ | 1252 „ | 1255 „ | 1237 „ | |
| Aehren | 914 „ | 2039 „ | 3178 „ | 3435 „ | 2899, Körner.<br>536, Spreu. |

Die procentische Zusammensetzung der einzelnen Pflanzentheile wurde in gleicher Weise wie die der ganzen Pflanze bestimmt. Ich unterlasse die Detailangaben der einzelnen Bestimmungen, da ihre Anzahl einen zu grossen Raum fordern würde, und glaube dies um so eher zu dürfen, als man in der weiterhin mitgetheilten berechneten Zusammensetzung der ganzen Pflanze einen Anhaltepunct findet um die Genauigkeit der Analysen beurtheilen zu können.

*II. Periode.*

| | Halme. | Blätter. | Aehren. |
|---|---|---|---|
| Wasser | 75,699 | 73,757 | 69,114 |
| Trockensubst. | 24,301 | 26,243 | 30,886 |

In 100 Theilen der Trockensubstanz:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Asche | 5,728 | 10,244 | 4,588 |
| Holzfaser | 45,843 | 30,624 | 32,518 |
| Fettsubstanz | 3,058 | 5,697 | 2,475 |
| Stickstofffr. Subst. | 40,485 | 37,604 | 48,772 |
| Proteinsubstanz | 4,886 | 15,831 | 11,647 |
| Stickstoff | 0,772 | 2,501 | 1,840 |

*) Mit Halm ist hier der nackte Stengel ohne Blätter und Aehren bezeichnet.

*III. Periode.*

| | Halme. | Blätter. | Aehren. |
|---|---|---|---|
| Wasser | 71,310 | 66,470 | 63,570 |
| Trockensubst. | 28,690 | 33,530 | 36,430 |
| Asche | 5,177 | 10,922 | 5,002 |
| Holzfaser | 45,070 | 36,650 | 24,814 |
| Fettsubst. | 1,943 | 3,723 | 1,328 |
| Stickstofffr. S. | 43,373 | 38,718 | 56,831 |
| Proteinsubst. | 4,437 | 9,987 | 11,925 |
| Stickstoff | 0.701 | 1,573 | 1,884 |

*IV. Periode.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| Wasser | 69,710 | 43,670 | 52,160 |
| Trockensubstanz | 30,290 | 56,330 | 47,830 |
| Asche | 5,322 | 12,025 | 7,455 |
| Holzfaser | 52,304 | 42,390 | 21,472 |
| Fettsubstanz | 1,768 | 3,230 | 0,887 |
| Stickstofffr. Subst. | 37,764 | 36,516 | 60,597 |
| Proteinsubstanz | 2,842 | 5,829 | 9,589 |
| Stickstoff | 0,449 | 0,921 | 1,515 |

*V. Periode.*

| | Halme. | Blätter. | Körner. | Spreu. |
|---|---|---|---|---|
| Wasser | 55,490 | 17,130 | 32,987 | 29,859 |
| Trockensubstanz | 44,510 | 82,870 | 66,013 | 70,141 |
| Asche | 6,568 | 10,279 | 3,464 | 15,660 |
| Holzfaser | 57,243 | 44,771 | 6,443 | 35,574 |
| Fettsubstanz | 0,917 | 2,979 | 1,148 | 1,657 |
| Stickstofffr. Subst | 31,771 | 35,755 | 72,317 | 41,412 |
| Proteinsubstanz | 3,481 | 6,216 | 15,628 | 5,697 |
| Stickstoff | 0,550 | 0,982 | 2,469 | 0,900. |

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung de ganzen Pflanze wie folgt:

*II. Periode.*

| | | | | Ganze Pflanze. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Halme. | Blätter. | Aehren. | Berechnet. | Gefunde |
| Wasser | 35,867 | 27,468 | 10,630 | 74,965 | 74,150 |
| Asche | 0,659 | 1,001 | 0,218 | 1,878 | 1,934 |
| Holzfaser | 5,278 | 2,992 | 1,544 | 9,814 | 9,749 |
| Fettsubstanz | 0,352 | 0,556 | 0,117 | 1,025 | 1,005 |
| Stickstofffr. Subst. | 4,662 | 3,675 | 2,316 | 10,653 | 10,340 |
| Proteinsubstanz | 0,561 | 1,546 | 0,553 | 2,660 | 2,822 |
| | 47,379 | 37,238 | 15,378 | 100,00 | 100,00 |
| Stickstoff | 0,0888 | 0,2444 | 0,0874 | 0,4206 | 0,4459 |

*III. Periode.*

| | Halme. | Blätter. | Aehren. | Ganze Pflanze. Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|---|---|---|
| r | 36,210 | 13,120 | 18,760 | 68,090 | 69,280 |
| | 0,753 | 0,723 | 0,537 | 2,013 | 2,049 |
| ser | 6,564 | 2,423 | 2,667 | 11,654 | 11,276 |
| bst. | 0,282 | 0,246 | 0,142 | 0,670 | 0,694 |
| tofffr. Subst. | 6,316 | 2,330 | 6,123 | 14,969 | 13,868 |
| nsubstanz | 0,645 | 0,658 | 1,281 | 2,584 | 2,833 |
| | 50,77 | 19,72 | 29,51 | 100,00 | 100,00 |
| toff | 0,1021 | 0,1040 | 0,2025 | 0,4086 | 0,4555 |

*IV. Periode.*

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| r | 30,115 | 6,245 | 22,268 | 58,628 | 59,030 |
| | 0,700 | 0,968 | 1,515 | 3,183 | 2,862 |
| ser | 6,843 | 3,400 | 4,357 | 14,600 | 13,440 |
| bstanz | 0,231 | 0,260 | 0,180 | 0,671 | 0,691 |
| tofffr. Subst. | 4,940 | 2,958 | 12,231 | 20,129 | 21,071 |
| nsubstanz | 0,371 | 0,469 | 1,949 | 2,789 | 2,906 |
| | 43,2 | 14,3 | 42,5 | 100,00 | 100.00 |
| toff | 0,0587 | 0,0741 | 0,3079 | 0,4407 | 0,4592 |

*V. Periode.*

| | Halme. | Blätter. | Körner. | Spreu. | Ganze Pflanze. Berechn. | Gefund. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| :r | 25,580 | 2,072 | 12,095 | 1,854 | 41,601 | 42,109 |
| | 1,351 | 1,030 | 0,813 | 0,682 | 3,876 | 3,595 |
| ıser | 11,745 | 4,489 | 1,748 | 1,543 | 19,525 | 19,567 |
| ıbstanz | 0,188 | 0,298 | 0,269 | 0,072 | 0,827 | 0,778 |
| tofffr. Sbst. | 6,522 | 3,588 | 16,991 | 1,811 | 28,912 | 29,225 |
| nsubstanz | 0,714 | 0,623 | 3,674 | 0,248 | 5,259 | 4,726 |
| | 46,1 | 12,1 | 35,59 | 6,21 | 100,00 | 100,00 |
| toff | 0,1128 | 0,0984 | 0,5794 | 0,0391 | 0,8300 | 0,7467 |

Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich:

1) Dass die Zunahme der einzelnen Organe der Pflanze in gleichem Verhältniss fortschreitet; dass vielmehr zu ıssen Perioden der Vegetation die in den einen angeıelten Stoffe resorbirt und zur Ausbildung anderer Orverwendet werden. — Von der 2. zur 3. Periode lie- zum grossen Theil die Blätter das Material zur Bilder Aehren, wohingegen zur 4. die Halme diese ; übernehmen. Weiterhin bleibt das Gewicht der Blätıst constant, indem sie zum grossen Theil aufhören en Vegetationsprocess mitzuwirken und die Zunahme ;inen Theils durch die Abnahme des andern aufge- ın wird.

2) Betreffend die Veränderung in der Zusammensetzung, welche die Organe in den verschiedenen Perioden erfahren:

Das Vegetationswasser nimmt wie in der ganzen Pflanze, so auch in den einzelnen Theilen fortwährend ab von Anfang bis zu Ende der Vegetation; jedoch ist das Verhältniss desselben zur Trockensubstanz nicht in allen Organen dasselbe. Der Halm ist zu allen Zeiten der wasserreichste Theil und verliert seinen hohen Wassergehalt erst mit dem herannahenden Absterben der ganzen Pflanze, welches bei den Blättern schon weit früher beginnt.

Im Aschengehalt zeigt sich nicht die Regelmässigkeit wie sie bei den übrigen Bestandtheilen deutlich hervortritt.

Die Holzfaser sehen wir procentisch bei Halmen und Blättern fortwährend zunehmen, während die stickstofffreien und Protein-Verbindungen sich vermindern; bei den Aehren ist das Verhältniss geradezu umgekehrt.

3) Die berechnete Zusammensetzung der ganzen Pflanze aus der Zusammensetzung ihrer Organe zeigt auch für die einzelnen Bestandtheile die Vertheilung auf die verschiedenen Organe der Pflanze und es ergiebt sich daraus, dass nach der Blüthe vor Allem die Proteinverbindungen aus Halmen und Blättern ihren Weg in die Fruchtorgane nehmen, dass aber auch die absolute Menge der stickstofffreien Bestandtheile zur Zeit der Reife in Blättern und Halmen eine geringere ist, wie zur Zeit der Blüthe.

Die eiweissartigen Stoffe sind ein nothwendiges Bedingniss zu den vitalen Processen, welche in der Pflanzenzelle vor sich gehen. Wenn nun auch ein Theil derselben sich in inniger Verbindung mit der festen organischen Substanz befindet, so vermag doch der im Zellsafte gelöste Antheil aus einem in das andere Organ der Pflanze überzugehen und seine Function zu verrichten. Hieraus erklärt sich wohl, warum die Zunahme der Pflanzenmasse nicht bedingt ist durch eine entsprechende Vermehrung der stickstoffhaltigen Bestandtheile, und möchte ein glei-

hes Verhältniss auch bei einem Theil der mineralischen estandtheile der Pflanze stattfinden.

**II. Die Aschenbestandtheile der Pflanze:**

a) der ganzen Pflanze.

Die Einäscherung der Pflanzen wurde in der Muffel ei möglichst niederer Temperatur ausgeführt und absicht-ch nicht bis zum vollständigen Verbrennen aller Kohlen-eilchen fortgesetzt, um so viel wie möglich die Verflüch-gung der Chloralkalien zu vermeiden.

Bei der quantitativen Analyse schlug man folgendes erfahren ein:

Die Asche mit verdünnter $\ddot{\dot{N}}$ behandelt, der unlösliche heil auf einem gewogenen Filter vollständig ausge-waschen, getrocknet und gewogen.

Aus dem Gewichtsverlust beim Verbrennen im Platin-egel die *Kohle* bestimmt.

Die zurückbleibende $\ddot{S}i$ nochmals mit Säure behandelt, ausgewaschen geglüht und gewogen; durch Aufschliessen der $\ddot{S}i$ mit Alkali und Abscheiden derselben überzeugte man sich bei mehreren Analysen, dass bei der Einäsche-rung kein in Säuren unlösliches Silicat gebildet war.

In der salpetersauren Lösung *das Chlor* bestimmt, nach Entfernung des überschüssigen Silbers die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und die *gelöste* $\ddot{S}i$ abgeschieden.

Die saure Lösung der Alkalien und Erden auf genau 100 C. C. verdünnt und davon zu den einzelnen Bestim-mungen je 25 C. C. mit einer sehr genauen Bürette ab-getheilt.

In a) die $\ddot{\dot{S}}$ als $\dot{B}a\ \ddot{\dot{S}}$ bestimmt:

b) die $\ddot{\dot{P}}$ nach der Methode von Müller (d. Journal Bd. 47 p. 341).

c) $\ddot{F}e$, $\dot{C}a$, $\dot{M}g$ und Alkalien. Kali und Natron wur-den durch Platinchlorid getrennt.

*I. Periode.*

In 1,384 Grm. Asche:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohle | | | | 0,0730 | Kohle | = | 5,28 p. C. |
| $\ddot{S}i$ | 0,3350 | | | 0,3520 | $\ddot{S}i$ | = | 25,43 „ |
| = gelöst. | 0,0170 | | | | | | |
| AgCl. | 0,1055 | = | 0,055 | | KaCl | = | 3 97 „ |
| | in 25 C. C. | 100 C. C. | | | | | |
| $\dot{B}a\ddot{S}$ | 0,040 | = 0,160 | = | 0,0549 | $\ddot{S}$ | = | 3,96 „ |
| $\ddot{F}e_2\ddot{P}_3$ | 0,004 | = 0,016 | = | 0,0069 | $\ddot{F}e$ | = | 0,49 „ |
| $\dot{C}a\ddot{C}$ | 0,049 | = 0,196 | = | 0,1099 | $\dot{C}a$ | = | 7,94 „ |
| $\dot{M}g_2\ddot{P}$ | 0,024 | = 0,096 | = | 0,0350 | $\dot{M}g$ | = | 2,53 „ |
| $\ddot{P} + \ddot{F}e$ | 0,039 | = 0,1560 | | | | | |
| | | 0,0069 | = | 0,1491 | $\ddot{P}$ | = | 10,77 „ |
| Chloralkali | 0,1828 | | | | | | |
| $KaPtCl_3$. | 0,5735 = | | | | | | |
| KaCl = | 0,1753 = | 0,7012 | = | 0,4430 | $\dot{K}a$ | = | 32,01 „ |
| NaCl = | 0,0075 — | 0,0300 | — | 0,0159 | $\dot{N}a$ | = | 1,15 „ |
| $\ddot{C}$ = | | | | | | = | 6,77 „ |

*II. Periode.*

Angewandte Asche 3,777 Grm.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohle | | | | 0,2590 | Kohle | = | 6,85 p. C. |
| $\ddot{S}i$ | 1,175 | | | 1,2300 | $\ddot{S}i$ | = | 32,59 „ |
| „ gelöst | 0,055 | | = | | | | |
| | 1,230 | | | | | | |
| AgCl | 0,289 | | = | 0,1050 | KaCl | = | 2,78 „ |
| | 25 C. C. | 100 C. C. | | | | | |
| $\dot{B}a\ddot{S}$ | 0,092 | = 0,368 | = | 0,1263 | $\ddot{S}$ | = | 3,34 „ |
| $\ddot{F}e_2\ddot{P}_3$ | 0,005 | = 0,020 | = | 0,0086 | $\ddot{F}e$ | = | 0,23 „ |
| $\dot{C}a\ddot{C}$ | 0,1045 | = 0,4180 | = | 0,2340 | $\dot{C}a$ | = | 6,19 „ |
| $\dot{M}g_2\ddot{P}$ | 0,066 | = 0,264 | = | 0,0951 | $\dot{M}g$ | = | 2,51 „ |
| $\ddot{P}+\ddot{F}e$ | 0,095 | = 0,3800 | | | | | |
| | | 0,0086 | = | 0,3714 | $\ddot{P}$ | = | 9,83 „ |
| Chloralkal. | 0,552 | | | | | | |
| $KaPt.Cl_3$. | 1,767 | | | | | | |
| KaCl | 0,540 | = 2,1600 | | | | | |
| | | 0,1050 | = | 1,2984 | $\dot{K}a$ | = | 34,37 „ |
| NaCl | 0,012 | = 0,048 | = | 0,0254 | $\dot{N}a$ | = | 0,67 „ |
| | | | | 3,7532 | | = | 99,36 „ |

### *III. Periode.*

Angewandte Asche 4,165 Grm.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohle | | | 0,2583 | Kohle | = | 6,20 p. C. |
| $\ddot{S}i$ | 1,7007 | | | | | |
| – löslich | 0,0310 | | 1,7317 | $\ddot{S}i$ | = | 41,58 „ |
| AgCl. | 0,241 | = | 0,1253 | KaCl | = | 3,01 „ |
| | 25 C. C. | 100 C. C. | | | | |
| $\dot{B}a\ddot{S}$ | 0,112 | 0,448 = | 0,1538 | $\ddot{S}$ | = | 3,69 p. C. |
| $\ddot{F}e_2\ddot{P}_3$ | 0,007 | 0,028 = | 0,0120 | $\ddot{F}e$ | = | 0,28 „ |
| $\dot{C}a\ddot{C}$ | 0,104 | 0,416 = | 0,2329 | $\dot{C}a$ | = | 5,59 „ |
| $\dot{M}g_2\ddot{P}$ | 0,077 | 0,308 = | 0,1110 | $\dot{M}g$ | = | 2,66 „ |
| $\ddot{P}+\ddot{F}e$ | 0,100 | 0,4000 | | | | |
| | | 0,0120 = | 0,3880 | $\ddot{P}$ | = | 9,31 „ |
| Chloralk. | 0,4990 | | | | | |
| $KPtCl_3$ = | 1,578 | | | | | |
| KaCl. | 0,4823 | 1,9292 | | | | |
| | | 0,1253 = | 1,1398 | $\dot{K}a$ | = | 27,36 „ |
| NaCl | 0,0167 | 0,0668 = | 0,0354 | $\dot{N}a$ | = | 0,85 „ |
| | | | 4,1882 | | | 100,53 „ |

### *IV. Periode.*

Angewandte Asche 4,733 Grm.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohle | | | 0,4103 | Kohle | = | 8,66 p. C. |
| $\ddot{S}i$ | 2,1807 | | | | | |
| — gelöst | 0,0250 | | 2,2057 | $\ddot{S}i$ | = | 46,60 „ |
| AgCl | 0,450 | = | 0,2340 | KaCl | = | 4,94 „ |
| | in 25 C. C. | 100 C. C. | | | | |
| $\dot{B}a\ddot{S}$ | 0,100 | 0,400 = | 0,1373 | $\ddot{S}$ | = | 2,90 p. C. |
| $\ddot{F}e_2\ddot{P}_3$ | 0,005 | 0,020 = | 0,0086 | $\ddot{P}$ | = | 0,18 „ |
| $\dot{C}a\ddot{C}$ | 0,086 | 0,344 = | 0,1926 | $\dot{C}a$ | = | 4,06 „ |
| $\dot{M}g_2\ddot{P}$ | 0,086 | 0,344 = | 0,1439 | $\dot{M}g$ | = | 3,04 „ |
| $\ddot{P}+\ddot{F}e$ | 0,135 | 0,5406 = | | | | |
| | | 0,0086 = | 0,5314 | $\ddot{P}$ | = | 11,23 „ |
| Chloralk. | 0,420 | | | | | |
| $KaPtCl_3$ | 1,288 | | | | | |
| KaCl | 0,393 | 1,5720 | | | | |
| | | 0,2340 = | 0,8454 | $\dot{K}a$ | = | 17,86 „ |
| NaCl | 0,027 | 0,108 = | 0,0572 | $\dot{N}a$ | = | 1,27 „ |
| | | | 4,7664 | = | | 100,74 „ |

*V. Periode.*

Angewandte Asche 4,261 Grm.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohle | | | 0,4590 | Kohle | = | 10,77 | p. C. |
| $\dot{S}i$ | 2,170 | | 2,1840 | $\dot{S}i$ | = | 51,25 | „ |
| — löslich | 0,014 | | | | | | |
| AgCl. | 0,374 | = | 0,1938 | KaCl | = | 4,55 | „ |
| | in 25 C. C. | 100 C. C. | | | | | |
| $\dot{B}a\ddot{S}$ | 0,080 | 0,320 = | 0,1098 | $\ddot{S}$ | = | 2,57 | p. C. |
| $\ddot{F}e_2\ddot{P}_3$ | 0,006 | 0,024 = | 0,0103 | $\ddot{F}e$ | = | 0,24 | „ |
| $\dot{C}a\dot{C}$ | 0,060 | 0,240 = | 0,1344 | $\dot{C}a$ | = | 3,15 | „ |
| $\dot{M}g_2\ddot{P}$ | 0,048 | 0,192 = | 0,0691 | $\dot{M}g$ | = | 1,62 | „ |
| $\ddot{P}+\ddot{F}e$ | 0,110 | 0,4400 = | | | | | |
| | | 0,0103 = | 0,4297 | $\ddot{P}$ | = | 10,08 | „ |
| Chloralkal. | 0,328 | | | | | | |
| $KaPtCl_3$ | 0,943 | | | | | | |
| KaCl | 0,2882 | 1,1528 | | | | | |
| | | 0,1938 = | 0,6060 | $\dot{K}a$ | = | 14,22 | „ |
| NaCl | 0,0398 | 0,1592 = | 0,0843 | $\dot{N}a$ | = | 1,98 | „ |
| | | | 4.2804 | | = | 100,43 | „ |

Nach Abzug der Kohle, bei I auch der Kohlensäure berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung der Asche:

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| $\dot{S}i$ | 28,81 p. C. | 35,23 p. C. | 43,94 p. C. | 50,70 p. C. | 57,18 p. C. |
| $\ddot{S}$ | 4,49 „ | 3,62 „ | 3,90 „ | 3,15 „ | 2,87 „ |
| $\ddot{P}$ | 12,19 „ | 10,64 „ | 9,85 „ | 12,22 „ | 11,25 „ |
| $\dot{C}a$ | 8,99 „ | 6,70 „ | 5,91 „ | 4,43 „ | 3,51 „ |
| $\dot{M}g$ | 2,86 „ | 2,72 „ | 2,81 „ | 3,30 „ | 1,81 „ |
| $\ddot{F}e$ | 0,56 „ | 0,24 „ | 0,30 „ | 0,19 „ | 0,27 „ |
| KaCl | 4,49 „ | 3,01 „ | 3,18 „ | 5,38 „ | 5,07 „ |
| $\dot{K}a$ | 36,28 „ | 37,20 „ | 28,93 „ | 19,43 „ | 15,86 „ |
| $\dot{N}a$ | 1,30 „ | 0,72 „ | 0,89 „ | 1,31 „ | 2,20 „ |

Auf einer Hectare erntete man:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Kieselerde | 49,26 Kil. | 132,10 Kil. | 177,51 Kil. | 224,54 Kil. | 273,31 Kil. |
| Schwefelsäure | 7,67 „ | 13,57 „ | 15,75 „ | 13,95 „ | 13,71 „ |
| Phosphorsäure | 20,82 „ | 39,90 „ | 39,79 „ | 54,12 „ | 53,76 „ |
| Kalkerde | 15,27 „ | 25,12 „ | 21,87 „ | 19,62 „ | 16,77 „ |
| Magnesia | 4,89 „ | 10,20 „ | 15,39 „ | 14,61 „ | 8,65 „ |
| Eisenoxyd | 0,95 „ | 0,90 „ | 1,21 „ | 0,84 „ | 1,37 „ |
| Chlorkalium | 7,67 „ | 11,28 „ | 12,84 „ | 23,83 „ | 24,23 „ |
| Kali | 62,03 „ | 139,50 „ | 116,87 „ | 86,07 „ | 75,81 „ |
| Natron | 2,22 „ | 2,70 „ | 3,59 „ | 5,80 „ | 10,51 „ |
| Summe | 170,78 „ | 375,27 „ | 406,82 „ | 443,43 „ | 478,12 „ |

Man hat hieraus zu folgern gesucht:

Die procentische Zusammensetzung der Aschenbestandeile ändert sich in den verschiedenen Perioden der Vetation. Nimmt nun die Pflanze die mineralischen Beandtheile des Bodens in demselben Verhältnisse auf, wie darin in löslicher und assimilirbarer Form vorhanden, vermag sie diejenigen wieder auszuscheiden, welche nicht in ihrem Organismus verwendet, oder die lanze besitzt ein Wahlvermögen d. h. sie ist im Stande den verschiedenen Perioden verwaltend den einen oder dern Bestandtheil aufzunehmen. Wir glauben, dass bengungsweise Beides stattfindet.

Unter den einzelnen Aschenbestandtheilen zeigt sich sonders deutlich die regelmässige Zunahme der *Kieselure*, wie die Abnahme des *Kalis* und der *Kalkerde*. Die *osphorsäure* bleibt mit geringeren Schwankungen ziemch auf derselben Procenthöhe. Die Menge des *Natrons* itt überall gegen die des Kalis ganz zurück und ist genger als dem Gehalte der Pflanze an Chlor entspricht.

Die Berechnung der einzelnen Aschenbestandtheile uf die ganze Ernte führt uns zunächst zu dem bemerkenserthesten Resultate:

„dass die Pflanze zur Zeit der Reife von einigen ihrer norganischen Bestandtheile eine absolut geringere Menge nthält, als sie schon früher aufgenommen hatte."

Es betrifft dies vornehmlich das *Kali* und die *Kalkerde*, i geringerem Grade auch die *Schwefelsäure* und *Magnesia*. Wie diese Ausscheidung geschehe, ob die Stoffe sich nur i der Wurzel anhäufen oder wieder in den Boden zurückehren, vermögen wir nicht zu erklären; jedenfalls aber st die Differenz zu gross, als dass sie in dem Verlust abestorbener Pflanzentheile ihren Grund hätte. Es verhält ich nämlich in der blühenden und reifen Pflanze das Kali ie 1,67 : 1, die Kalkerde wie 1,49 : 1.

Bei der *Kieselerde* sehen wir die relative, sowie die bsolute Menge fortwährend sich vermehren; auffallend st jedoch die enorme Zunahme nach der Blüthe, die im erhältniss von 1 : 2 erfolgt.

*Die Phosphorsäure* erfährt gleichfalls eine stete Vermehrung; die Menge derselben steht jedoch in keinem genauen Verhältniss zur Bildung der vegetabilischen Substanz und ebenso wenig zur gleichzeitig erfolgenden Aufnahme des Stickstoffs.

Das *Natron* und *Chlor* ist bei den meisten Aschenanalysen grossen Schwankungen unterworfen, die wohl theilweise in dem angewandten Verfahren bei der Einäscherung begründet sind. Aus der fortwährenden und ziemlich regelmässigen Zunahme der absoluten Menge, wie wir sie in unserm Falle beobachten, möchten wir wenigstens geneigt sein zu schliessen, dass sie nicht gradezu unwesentlich und ohne Bedeutung für den Vegetationsprocess sei.

### *B. Die Aschenbestandtheile des Pflanzensaftes.*

Die Untersuchung derselben bezweckte ein Mal zu erfahren, welche Mineralstoffe in näherer Beziehung zu den löslichen organischen Verbindungen, andrerseits zu den festen Pflanzengebilden stehen. Dann aber auch hoffte man einigen Aufschluss zu erlangen, in welcher Form der Verbindung die einzelnen Mineralkörper in der Pflanze enthalten sind und von derselben aufgenommen werden.

Zur quantitativen Bestimmung der löslichen Bestandtheile wurden etwa 10 Grm. zerkleinerter Substanz mit kaltem destillirten Wasser extrahirt. Die wässrige Lösung zur Trockne verdampft und im Platingefässe verbrannt gab die Menge der gelösten Aschenbestandtheile; nebst dem ungelösten Rückstande auf Procente berechnet, von der gefundenen Trockensubstanz der ganzen Pflanze abgezogen ergab die lösliche organische Substanz.

Die zur Analyse verwendete Asche wurde dargestellt, indem der wässrige Auszug einer grösseren Menge Pflanzen zur Trockne verdampft, anfangs soweit verkohlt wurde, dass man mit Wasser eine farblose Lösung erhielt. Der kohlige Rückstand im Platintiegel vollständig verbrannt, mit Wasser die letzten löslichen Antheile entfernt, und als unlösliche Asche gewogen. Die Flüssigkeit zur Trockne verdampft, schwach geglüht gab die Summe der löslichen

schenbestandtheile. Sie wurden zu genau 100 C. C. gelöst und zu den einzelnen Bestimmungen je 20 C. C. abgemessen.

In a, und b, $\ddot{S}$ und $\ddot{P}$ als $\dot{B}a\ddot{S}$ und $\dot{M}g_2\ddot{P}$
„ c, das Chlor bestimmt
„ d, Alkalien; Kali und Natron durch Platinchlorid getrennt. Die $\ddot{C}$ aus der Differenz bestimmt.

Die im Wasser unlösliche Asche mit ClH behandelt, $\ddot{S}i$ abgeschieden. Aus der sauren Lösung durch Aetzammoniak die phosphorsauren Erden gefällt und deren Gewicht ermittelt; darauf $\ddot{F}e$, $\dot{C}a$ und $\dot{M}g$ direct, die $\ddot{P}$ aus der Differenz bestimmt. Die Erden als dreibasisch phosphorsaure Verbindungen berechnet, entsprachen überall genau der gefundenen Summe der phosphorsauren Erden.

Die von letzteren abfiltrirte Flüssigkeit enthielt stets noch $\dot{C}a$ und $\dot{M}g$, die bestimmt und als $\dot{C}a\ddot{C}$ und $\dot{M}g$ berechnet wurden.

*I. Periode.*

Angewandte Asche

a) in Wasser löslich = 2,667 Grm.

| | in 20 C. C. | 100 C. C. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\dot{B}a\ddot{S}$ | 0,0545 | 0,2725 | = 0,0935 | $\ddot{S}$ | 2,70 | p. C. |
| $\dot{M}g_2\ddot{P}$ | 0,0725 | 0,3625 | = 0,2319 | $\ddot{P}$ | 6,69 | „ |
| AgCl. | 0,064 | 0,320 | = 0,1664 | KCl | 4,80 | „ |
| Chloralkali | 0,550 | | | | | |
| $KaPtCl_3$ | 1,773 | | | | | |
| KCl | 0,542 | 2,7100 | = | | | |
| NaCl | 0,008 | 0,1664 | = 1,6017 | $\dot{K}a$ | 46,26 | „ |
| | | 0,040 | = 0,0212 | $\dot{N}a$ | 0,61 | „ |
| | | | 0,5523 | $\ddot{C}$ | 15,95 | „ |
| | | | 2,6670 | | | |

b) in Wasser unlöslich 0,766 Grm.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\ddot{S}i$ | | | | 0,1470 | $\ddot{S}i$ | = | 4,25 |
| $\ddot{P}$-Erden | 0,501 | | | | | | |
| $\dot{C}a\ddot{C}$ | | | | 0,1171 | $\dot{C}a\ddot{C}$ | = | 3,38 |
| $\dot{M}g_2\ddot{P}$ | 0,107 = | | | 0,0385 | $\dot{M}g$ | = | 1,11 |
| $\ddot{F}e_2\ddot{P}_3$ | | 0,0390 | | 0,0390 | $\ddot{F}e_2\ddot{P}_3$ | = | 1,12 |
| $\dot{C}a\ddot{C}$ | 0,337 = | 0,1886 | $\dot{C}a$ = | 0,3480 | $\dot{C}a_3\ddot{P}$ | = | 10,05 |
| $\dot{M}g_2\ddot{P}$ | 0,135 = | 0,0486 | $\dot{M}g$ = | 0,1061 | $\dot{M}g_3\ddot{P}$ | = | 3,06 |
| | | | | 3,4627 | | | 99,98 |

## *II. Periode.*

### Angewandte Asche.

a) in Wasser löslich.

| | 20 C. C. | 100 C. C. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\dot{B}a\ddot{S}$ | 0,0608 | 0,304 | = | 0,1043 | $\ddot{S}$ | 3,69 | p. C. |
| $\dot{M}g_2\ddot{P}$ | 0,0220 | 0,110 | = | 0,0703 | $\ddot{P}$ | 2,49 | ,, |
| AgCl | 0,085 | 0,425 | = | 0,2209 | Kalk | 7,83 | ,, |
| | 25 C. C. | | | | | | |
| Chloralkali | 0,561 | | | | | | |
| $KaPtCl_3$ | 1,795 | | | | | | |
| | 25 C. C. | 100 C. C. | | | | | |
| KaCl | 0,548 | 2,1920 = | | | | | |
| | | 0,2209 = | | 1,2454 | $\dot{K}a$ | 44,14 | ,, |
| NaCl | 0,013 | 0,042 | = | 0,0222 | $\dot{N}a$ | 0,78 | ,, |
| | | | | 0,4469 | $\ddot{C}$ | 15,83 | ,, |
| | | | | 2,1100 | | | |

b) in Wasser unlöslich 0,711

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\ddot{S}i$ | | | | 0,1440 | $\ddot{S}i$ | 5,10 | ,, |
| $\dot{C}a\ddot{C}$ | | | | 0,0840 | $\dot{C}a\ddot{C}$ | 2,97 | ,, |
| $\dot{M}g_2\ddot{P}$ | 0,125 | | | 0,0450 | $\dot{M}g$ | 1,59 | ,, |
| Phosph. Erden. | | | | | | | |
| $\ddot{F}e_2\ddot{P}_3$ | | 0,0200 | | 0,0200 | $\ddot{F}e_2\ddot{P}$ | 0,71 | ,, |
| $\dot{C}a\ddot{C}$ | 0,308 = | 0,1725 | $\dot{C}a$ | 0,3183 | $\dot{C}a_3\ddot{P}$ | 11,28 | ,, |
| $\dot{M}g_2\ddot{P}$ | 0,127 = | 0,0457 | $\dot{M}g$ | 0,0997 | $\dot{M}g_3\ddot{P}$ | 3,53 | ,, |
| | | | | 2,821 | | | |

## *III. Periode.*

a) in Wasser löslich.

| | | 20 C.C. | 100 C.C. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\dot{Ba}\ddot{S}$ | | 0,113 | 0,565 = 0,1939 | $\ddot{S}$ | = 4,72 | p. C. |
| $\dot{Mg}_2\dddot{P}$ | | 0,060 | 0,300 = 0,1919 | $\dddot{P}$ | = 4,67 | „ |
| AgCl | | 0,191 | 0,955 = 0,4966 | KaCl | = 12,09 | „ |
| Chloralkali | | 0,814 | | | | |
| $KaPtCl_3$ | | 2,635 | | | | |
| KaCl | | 0,8050 | 3,2226 | | | |
| | | | 0,4966 = 1,7224 | $\dot{Ka}$ | = 41,96 | „ |
| NaCl | | 0,009 | 0,045 = 0,0238 | $\dot{Na}$ | = 0,58 | „ |
| | | | 0,2935 | $\ddot{C}$ | = 7,15 | „ |
| | | | 2,9221 | | | |

b) in Wasser unlöslich 1,189 Grm.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\ddot{Si}$ | | 0,1150 | $\ddot{Si}$ | = 2,80 | p. C. |
| $\dot{Ca}\ddot{C}$ | | 0,1140 | $\dot{Ca}\ddot{C}$ | = 2,77 | „ |
| $\dot{Mg}_2\dddot{P}$ | 0,094 = | 0,0340 | $\dot{Mg}$ | = 0,82 | „ |
| Phosphors. Erden | 0,926 | | | | |
| $\ddot{F}\ddot{e}_2\dddot{P}_3$ | 0,068 | 0,0680 | $\ddot{F}\ddot{e}_2\dddot{P}$ | = 1,65 | „ |
| $\dot{Ca}\ddot{C}$ | 0,510 = 0,2894 $\dot{Ca}$ | = 0,5340 | $\dot{Ca}_3\dddot{P}$ | = 13,01 | „ |
| $\dot{Mg}_2\dddot{P}$ | 0,405 = 0,1460 $\dot{Mg}$ | = 0,3187 | $\dot{Mg}_3\dddot{P}$ | = 7,76 | „ |
| | | 4,1058 | | | |

## *IV. Periode.*

| | 20 C.C. | 100 C.C. | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\dot{Ba}\ddot{S}$ | 0,114 | 0,570 = 0,1957 | $\ddot{S}$ | = 5,13 | p. C. |
| $\dot{Mg}_3\dddot{P}$ | 0,035 | 0,175 = 0,1121 | $\dddot{P}$ | = 2,94 | „ |
| AgCl | 0,295 | 1,475 = 0,7673 | KaCl | = 20,15 | „ |
| Chloralkali | 0,577 | | | | |
| $KPtCl_3$ | 1,829 | | | | |
| KaCl | 0,559 | 2,7950 | | | |
| | | 0,7673 = 1,2828 | $\dot{Ka}$ | = 33,68 | „ |
| NaCl | 0,018 | 0,090 = 0,0478 | $\dot{Na}$ | = 1,26 | „ |
| | | 0,2753 | $CO_2$ | = 7,23 | „ |

In Wasser unlöslich 1,125 Grm.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\ddot{S}i$ | | | 0,1500 | $\ddot{S}i$ | = 3,93 | p. C. |
| $\dot{C}a\ddot{C}$ | | | 0,1090 | $\dot{C}a\ddot{C}$ | = 2,86 | „ |
| $\dot{M}g_2\ddot{\ddot{P}}$ | 0,275 = | | 0,0991 | $\dot{M}g$ | = 2,60 | „ |
| Phosphors. Erden | 0,760 | | | | | |
| $\ddot{\ddot{F}}e_2\ddot{\ddot{P}}_3$ | 0,025 = | | 0,0250 | $\ddot{\ddot{F}}e_2\ddot{\ddot{P}}_3$ | = 0,65 | „ |
| $\dot{C}a\ddot{C}$ | 0,581 = 0,3253 | $\dot{C}a$ = 0,6002 | | $\dot{C}a_3\ddot{\ddot{P}}$ | = 15,76 | „ |
| $\dot{M}g_2\ddot{\ddot{P}}$ | 0,183 = 0,0659 | $\dot{M}g$ = 0,1438 | | $\dot{M}g_2\ddot{\ddot{P}}$ | = 3,77 | „ |
| | | 3,8081 | | | | |

## *V. Periode.*

a) in Wasser löslich.

| | 20 C.C. | 100 C.C. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\dot{B}a\ddot{S}$ | 0,125 | 0,625 = 0,2147 | | $\ddot{S}$ | = 3,96 | p. C. |
| $\dot{M}g_2\ddot{\ddot{P}}$ | 0,089 | 0,445 = 0,2850 | | $\ddot{\ddot{P}}$ | = 5,25 | „ |
| AgCl | 0,492 | 2,460 = 1,2800 | | KaCl | = 23,60 | „ |
| Chloralkali | 0,900 | | | | | |
| $KaPlCl_3$ | 2,768 | | | | | |
| KCl | 0,846 | 4,230 | | | | |
| | | 1,280 = 1,8641 | | $\dot{K}a$ | = 34,38 | „ |
| NaCl | 0,054 | 0,270 = 0,1435 | | $\dot{N}a$ | = 2,64 | „ |
| | | 0,4087 | | $\ddot{C}$ | = 7,53 | „ |
| | | 4,1960 | | | | |

b) in Wasser unlöslich 1,230 Grm.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\ddot{S}i$ | | | 0,2320 | $\ddot{S}i$ | = 4,27 | p. C. |
| $\dot{C}a\ddot{C}$ | | | 0,1690 | $\dot{C}a\ddot{C}$ | = 3,11 | „ |
| $\dot{M}g_2\ddot{\ddot{P}}$ | 0,293 = | | 0,1056 | $\dot{M}g$ | = 1,94 | „ |
| Phosphors. Erden | 0,718 | | | | | |
| $\ddot{\ddot{F}}e_2\ddot{\ddot{P}}_3$ | 0,025 = | | 0,0250 | $\ddot{\ddot{F}}e_2\ddot{\ddot{P}}_3$ | = 0,46 | „ |
| $\dot{C}a\ddot{C}$ | 0,5105 = 0,2858 | $\dot{C}a$ = 0,5274 | | $\dot{C}a_3\ddot{\ddot{P}}$ | = 9,72 | „ |
| $\dot{M}g_2\ddot{\ddot{P}}$ | 0,2130 = 0,0765 | $\dot{M}g$ = 0,1670 | | $\dot{M}g_3\ddot{\ddot{P}}$ | = 3,08 | „ |
| | | 5,4220 | | | | |

*Zusammenstellung.*

In Wasser löslich.

| | I. p.C. | II. p.C. | III. p.C. | IV. p.C. | V. p.C. |
|---|---|---|---|---|---|
| S̈ | 2,70 | 3,69 | 4,72 | 5,13 | 3,96 |
| P̈ | 6,69 | 2,49 | 4,67 | 2,94 | 5,25 |
| K̇a | 46,26 | 44,14 | 41,96 | 33,68 | 34,38 |
| Ṅa | 0,61 | 0,78 | 0,58 | 1,26 | 2,64 |
| KaCl | 4,80 | 7,83 | 12,09 | 20.15 | 23,60 |
| C̈ | 15,95 | 15,83 | 7,15 | 7,23 | 7,53 |

In Wasser unlöslich.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| S̈i | 4.25 | 5,10 | 2,80 | 3,93 | 4,27 |
| Ċa C̈ | 3,38 | 2,97 | 2,77 | 2,86 | 3,11 |
| Ṁg | 1,11 | 1,59 | 0,82 | 2,60 | 1,94 |
| $Ca_3$ P̈ | 10,05 | 11,28 | 13,01 | 15,76 | 9,72 |
| $Mg_3$ P̈ | 3,06 | 3,53 | 7,76 | 3,77 | 3,08 |
| F̈e$_2$P̈$_3$ | 1,12 | 0,71 | 1,65 | 0,65 | 0,46 |

Indem man die einzelnen Bestandtheile summarisch zusammenzieht, ergiebt sich folgende Zusammensetzung von 100 Theile der Asche:

| | p.C. | p.C. | p. C. | p.C. | p.C. |
|---|---|---|---|---|---|
| S̈i | 4,25 | 5,10 | 2,80 | 3,93 | 4,27 |
| S̈ | 2,70 | 3,69 | 4,72 | 5,13 | 3,96 |
| P̈ | 13,60 | 9,98 | 15,78 | 12,58 | 11,65 |
| Ċa | 7,34 | 7,77 | 8,60 | 10,14 | 7,01 |
| Ṁg | 2,51 | 3,21 | 4,38 | 4,33 | 3,35 |
| F̈e | 0,48 | 0,30 | 0,70 | 0,28 | 0,19 |
| KaCl | 4,80 | 7,83 | 12,09 | 20,15 | 23,60 |
| K̇a | 46,26 | 44,14 | 41,96 | 33,68 | 34,38 |
| Ṅa | 0,61 | 0,78 | 0,58 | 1,26 | 2,64 |
| C̈a | 15,95 | 15,83 | 7,15 | 7,23 | 7,53 |

Die Analyse ergab an löslichen Bestandtheilen des Pflanzensaftes in 100 Th. der trocknen Pflanze:

| | I. p.C. | II. p.C. | III. p.C. | IV. p.C. | V. p.C. |
|---|---|---|---|---|---|
| Organ. Subst. | 28,03 | 18,91 | 16,00 | 14,89 | 7,63 |
| Asche | 9,59 | 4,43 | 3,17 | 2,33 | 2,67 |

Auf einer Hectare erntete man:

| | Kil. | Kil. | Kil. | Kil. | Kil. |
|---|---|---|---|---|---|
| Organ. Subst. | 400,1 | 948,0 | 968,6 | 965,6 | 550,2 |
| Asche | 136.9 | 222,3 | 192,1 | 151,1 | 192,6 |
| $\ddot{S}i$ | 5,82 | 11,32 | 5,37 | 5,93 | 8,19 |
| $\ddot{S}$ | 3,69 | 8,19 | 9,06 | 7,74 | 7,60 |
| $\ddot{\ddot{P}}$ | 18,61 | 22,17 | 30,31 | 19,00 | 22,44 |
| $\dot{C}a$ | 10,05 | 17,24 | 16,51 | 15,31 | 13,45 |
| $\dot{M}g$ | 3,43 | 7,12 | 8,40 | 6,53 | 6,43 |
| $\ddot{F}e$ | 0,65 | 0,66 | 1,34 | 0,42 | 0,36 |
| KaCl | 6,57 | 17,38 | 23,21 | 30,42 | 45,31 |
| $\dot{K}a$ | 63,37 | 97,99 | 80,56 | 50,85 | 66,00 |
| $\dot{N}a$ | 0,83 | 1,74 | 1,11 | 1,90 | 5,06 |
| $\ddot{C}$ | 23,90 | 38,07 | 16,07 | 12,86 | 17,18 |
| | 136,92 | 221,88 | 101,94 | 150,96 | 192,02 |

Zunächst bemerken wir unter den Aschenbestandtheilen des Pflanzensaftes eine beträchtliche Menge in Wasser unlöslicher Verbindungen und ersehen daraus, dass die Löslichkeitsverhältnisse der einzelnen Verbindungen, wie sie die Analyse der Aschen nachweist, durchaus keinen Anhaltepunkt giebt zur Beurtheilung, welche derselben in der Pflanze im löslichen Zustande, welche als unlöslich ausgeschieden oder in enger Verbindung mit den festen Pflanzentheilen sich befinden.

Das Vorkommen der phosphorsauren Erden im Pflanzensafte kann uns übrigens nicht Wunder nehmen, wenn wir berücksichtigen, dass in thierischen Flüssigkeiten, z. B. der Milch, so beträchtliche Mengen in Verbindung mit der organischen Substanz gelöst sind. Ein Gleiches muss auch hier mit den phosphorsauren und kohlensauren Erden der Fall sein; denn wenn auch ein Theil derselben als solche durch die Ammoniaksalze oder freie Kohlensäure im Pflanzensafte gelöst vorhanden ist, so wird doch der grössere Theil erst beim Verbrennen gebildet werden und auch die Phosphorsäure durch Oxydation aus dem in organischer Verbindung enthaltenen Phosphor entstehen.

*Die Kohlensäure*, welche wir in der Asche des Pflanzensaftes überall finden, müsste natürlich aus denselben Be-

standtheilen auch bei der Einäscherung der ganzen Pflanze entstehen und kann nur durch die Einwirkung der übrigen Aschenbestandtheile auf die kohlensauren Verbindungen ausgetrieben sein.

*Die Kieselerde* ist im freien Zustande, wenigstens nicht durch Verbindung mit einem fixen Alkali gelöst vorhanden. Sie scheint daher auch nur als solche von der Pflanze aufgenommen zu werden.

*Die Phosphorsäure* findet sich zu allen Zeiten theils an Alkalien, theils an Erden gebunden; das Verhältniss zwischen beiden ist jedoch keinen regelmässigen Schwankungen unterworfen. Es ist, die an Alkalien gebundene $PO_5 = 1$ gesetzt, in der

1. Per. 1 : 0,94
2. „ 1 : 3,09
3. „ 1 : 2,37
4. „ 1 : 3,27
5. „ 1 : 1,21

Ein Vergleich zwischen den absoluten Mengen der in der Ernte von einer Hectare enthaltenen Aschenbestandtheile des Pflanzensaftes und der ganzen Pflanze ergiebt:

*Die Kieselerde* ist nur zu einem sehr geringen Theile gelöst vorhanden; sie hat keine weitere Function im Vegetationsprocess, als durch ihre Ablagerung in den Zellwänden das Pflanzengerüste zu befestigen.

Bei *Alkalien, Kalkerde* etc. finden wir im relativen Verhältniss die Abnahme von der Blüthe bis zur Reife, wie wir sie in der Asche der ganzen Pflanze beobachteten, bestätigt, wenn auch die absolute Menge überall eine geringere, da ein Theil in den unlöslichen Pflanzentheilen zurückblieb. Bemerkenswerth ist, dass fast der ganze Kalkgehalt der Pflanze sich im Pflanzensafte findet.

*Die Phosphorsäure* zeigt besonders in der letzten Zeit der Vegetation eine verminderte Löslichkeit; vielleicht, dass sie in Verbindung tritt mit dem zu dieser Zeit in den Samen sich bildenden Kleber.

Die Menge des *Chlors* weicht ungemein von der in der ganzen Pflanzenasche gefundenen ab. Trotz der vorsichtig geleiteten Einäscherung in der Muffel scheint dennoch ein grosser Verlust an Chloralkalien stattgefunden zu haben.

---

Auf die nähere Bestimmung der organischen Bestandtheile des Pflanzensaftes und der unlöslichen Pflanzentheile konnte die Untersuchung leider nicht mehr ausgedehnt werden; es fehlen daher die Grundlagen, um einen etwaigen Zusammenhang zwischen den organischen und Aschenbestandtheilen ermitteln zu können.

In der Ernte von einer Hectare vertheilen sich die Aschenbestandtheile wie folgt:

| | Im Pflanzensafte Asche nach Abzug der C. | In d. unlösl. Pfl.-Theilen Ganze Asche. | Pfl.-Theilen Alkalien u. Erden. | In d. ganzen Pfl. Alkalien u. Erden. |
|---|---|---|---|---|
| | Kil. | Kil. | Kil. | Kil. |
| 1. Per. | 113,00 | 57,80 | 14,36 | 121,54 |
| 2. „ | 184,31 | 100,79 | 70,01 | 243,00 |
| 3. „ | 174,03 | 227,97 | 55,83 | 224,49 |
| 4. „ | 138,24 | 304,66 | 86,00 | 218,31 |
| 5. „ | 175,42 | 402,48 | 67,36 | 234,59 |

In 100 Theilen der Asche des unlöslichen Rückstandes wurde gefunden:

| | I. p.C. | II. p.C. | III. p.C. | IV. p.C. | V. p.C. |
|---|---|---|---|---|---|
| $\ddot{S}i$ | 71,02 | 54,57 | 72,68 | 70,01 | 72,12 |
| $\ddot{S}$ | 1,87 | 3,84 | 2,17 | 2,08 | 1,94 |
| $\dddot{P}$ | 8,91 | 9,22 | 5,95 | 9,27 | 10,55 |
| Ca | 6,28 | 5,26 | 4,07 | 3,38 | 3,34 |
| Mg | 1,82 | 2,33 | 1,99 | 2,64 | 2,15 |
| $\ddot{F}e$ | 0,46 | — | — | 0,24 | 0,27 |
| Ka | 8,72 | 22,03 | 11,41 | 9,93 | 8,13 |
| Na | 0,48 | 0,90 | 0,49 | 0,42 | 1,06 |
| KCl | 0,39 | 1,82 | 1,11 | 2,19 | 0,38 |

Die nach dieser procentischen Zusammensetzung auf die Hectare berechneten Mengen der einzelnen Bestandtheile stimmen nicht genau mit den aus der Differenz

sich ergebenden. Es hat dies seinen Grund darin, dass bei der Extraction der grösseren Mengen Pflanzen die Entfernung der löslichen Bestandtheile nicht so vollständig geschehen konnte, wie bei der quantitativen Bestimmung in einigen Grammen.

Bemerkenswerth scheint noch, dass die Summe der Aschenbestandtheile nach Abzug der Kieselerde in der ganzen Pflanze wie im Pflanzensafte von der Blüthe bis zur Reife fast nahezu dieselbe bleibt.

Die grosse Menge Alkalien in den unlöslichen Pflanzentheilen lässt, wenn nicht eine unlösliche, doch schwerlösliche Verbindung derselben mit der organischen Substanz vermuthen.

---

Schliesslich führen wir noch einige Bestimmungen des Ammoniaks und der Schwefelsäure im Pflanzensafte an.

Es ist der Berechnung der Proteïnverbindungen aus dem Stickstoffgehalte der Pflanzen nicht mit Unrecht der Vorwurf gemacht, dass sie eine Fehlerquelle auch in dem Ammoniakgehalte derselben habe. Eine quantitative Bestimmung schien daher nicht unwichtig.

a) Die ganz junge Pflanze enthielt am 28. Juni in 100 Theilen Trockensubstanz:

$$0{,}2266\ NH_3 = 0{,}1866\ \text{N}$$

bei einem Totalstickstoffgehalt von 3,061 p. C.

b) Die blühende Pflanze am 17. Juli:

$$0{,}1001\ NH_3 = 0{,}0824\ \text{p. C. N},$$

Totalstickstoffgehalt 1,7650 p. C.

Das Vorkommen der Schwefelsäure als solche im Safte der Pflanze ist insofern interessant, als man bei einigen, deren Asche sehr reich an $\ddot{S}$, wie z. B. dem Klee, solche im Pflanzensafte direct kaum nachzuweisen vermag*).

---

*) Ritthausen, ds. Journ. LXV, p. 20.

Es enthielten **100** Theile Trockensubstanz der Gerstenpflanze:

| | Im Pflanzensafte direct bestimmt. | In d. Asche d. Pfl.-Saftes. | Asche der ganzen Pfl. |
|---|---|---|---|
| | p.C. | p.C. | p.C. |
| 1. Per. | 0,1873 | 0,2580 | 0,5374 |
| 2. „ | 0,0886 | 0,1634 | 0,2700 |
| 3. „ | 0,0830 | 0,1406 | 0,2602 |

# XXXVIII.

## Ueber die Zusammensetzung der Schweinemilch.

Von

Dr. **H. Scheven.**

Die zur Untersuchung verwendete Milch wurde von zwei verschiedenen Thieren erhalten, am Tage, wo ihnen nach 5wöchentlichem Säugen ihre Jungen genommen wurden. Während der Säugezeit selbst war es auf keine Weise zu erreichen. Die Nahrung der Thiere bestand neben Milchabfällen nur in vegetabilischen Futterstoffen. Bei der Analyse fand die Methode von Haidlen Anwendung.

**100** Theile Milch enthielten:

| | *A. Land-Schwein.* | | *B. Essex-Schwein.* | |
|---|---|---|---|---|
| Trockensubstanz | 14,51 | | 11,83 | |
| Wasser | 85,49 | | 88,17 | |
| Butter | 1,93 | | 1,03 | |
| Zucker | 3,04—3,02 | | 2,26 | |
| Caseïn | 8,45 | | 7,36 | |
| Lösliche Salze | 0,26 | 1,09 | 0,26 | 1,18 |
| Unlösliche „ | 0,83 | | 0,92 | |

In **100** Theilen Trockensubstanz:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Butter | 13,30 | | 8,70 | |
| Zucker | 20,95 | | 19,10 | |
| Caseïn | 58,23 | | 62,21 | |
| Lösliche Salze | 1,79 | 7,52 | 2,20 | 9,97 |
| Unlösliche „ | 5,73 | | 7,77 | |

Die Salze von B. fand man bestehend aus:

| | | In 100 Th. | | In 100 Th. der Milch. |
|---|---|---|---|---|
| Lösliche Salze | NaCl | 12,69 | 21,44 | 0,1497 |
| | KaCl | 3,40 | | 0,0401 |
| | $\dot{K}a\ddot{S}$ | 2,78 | | 0,0328 |
| | $\dot{K}a$ | 2,57 | | 0,0303 |
| Unlösliche „ | $\ddot{F}e_2\ddot{P}_3$ | 1,64 | 79,07 | 0,0193 |
| | $\dot{C}a_3\ddot{P}$ | 73,56 | | 0,8680 |
| | $\dot{M}g_3\ddot{P}$ | 3,87 | | 0,0456 |
| | | | | 1,1858 |

Die Milch des Schweines unterscheidet sich von der Milch der Herbivoren durch ihren Reichthum an Caseïn und den geringen Gehalt an Fett und Zucker.

Die Salze, mit denen der Kuhmilch verglichen, zeigen in den Summen der Alkalisalze sehr nahe Uebereinstimmung, jedoch im Verhältniss des NaCl und KaCl das umgekehrte Verhältniss. Der höhere Aschengehalt der Schweinemilch, demzufolge die grössere Menge phosphorsaurer Erden, entspricht dem höheren Caseïngehalte.

---

# XXXIX.

## Stauroskopische Beobachtungen und über ein Complementär-Stauroskop.

Von

**Fr. v. Kobell.**

(A. d. Gel. Anzeigen d. k. Bayr. Akad. d. W.)

(Mit Abbild. auf Tab. I.)

Ich gebe hier weitere stauroskopische Beobachtungen, welche die früheren vervollständigen und einige neue interessante Fälle berühren.

*Rhombisches System.*

*Bittersalz.* Die besten Messungen für die gewöhnlich vorkommende Pyramide gaben auf der Randkante = *ac* der Fläche Fig. 1. einen Drehwinkel von $38^0 - 40^0 = a$. Die ebenen Winkel des Dreiecks berechnen sich in

$$a = 51^0 50'; \; b = 75^0 40'; \; c = 52^0 30'.$$

Für den Drehwinkel auf $ac = 38^0$ nach rechts, wird der Drehwinkel auf $ab = 13^0 50'$ (nach links) und auf $bc = 0^0 30'$ (nach links); wird $\alpha = 39^0$ gesetzt, so würden die Drehwinkel $\beta = 12^0 50'$ und $\gamma\ 1^0 30'$.

Man ersieht, wie bestimmt das optische Verhalten diese Pyramide als Rhombenpyramide charakterisirt, während ihre Scheitelkantenwinkel so ähnlich sind, dass sie leicht für eine Quadratpyramide angesehen werden kann oder für eine Combination zweier Domen zur Rectangulärpyramide, wie es auch früher geschehen ist.

*Nitroprussidnatrium.* Die beobachteten Krystalle waren rhombische Prismen von $105^0$ mit der brachydiagonalen Fläche und einem brachydiagonalen Doma von $135^0$ (bei Rammelsberg die Fl. *p, b, q*). Auf der brachydiagonalen Fläche stand das Kreuz, wenn die Seitenkante vertical (der Turmalinaxe parallel) eingestellt war, normal wie immer im rhombischen System.

*Schwefelsaures Ammoniak.* Beobachtet wurde das Doma von $67^0 38'$. Das Kreuz stand auf der Kante normal.

*Klinorhombisches System.*

*Essigsaures Natron.* Es konnte das Prisma von $84^1/_2{}^0$ und daran die orthodiagonale und klinodiagonale Fläche beobachtet werden. Wurde das Prisma der Turmalinaxe parallel (vertical) eingestellt und lag die orthodiagonale Fläche und die zu ihr unter $144^0 41'$ geneigte Endfläche oben nach rechts, so war die Drehung auf der Prismenfläche nach *rechts* $47^0 - 48^0$; lagen die genannten Flächen links und die Prismenfläche rechts von ihnen, so war die Drehung auf dieser Fläche $47^0 - 48^0$ nach *links* (links und rechts am Krystall vom Beobachter aus genommen).

Die Drehung auf der klinodiagonalen Fläche war nach links 31°—32°, wenn die Endfläche oben nach links lag.

*Unterschwefligsaures Natron.* Wurde das Prisma $p$ von 111°30′ Fig. 5. vertical eingestellt, so war die Drehung gegen die stumpfe Seitenkante 8°. Auf der klinodiagonalen Fläche war die Drehung nach links 42° bei vertikaler Hauptaxe des Prisma's, und wenn das obere Klinodoma von 150°10′ auf dem Träger nach links geneigt war.

*Borax.* Auf der klinodiagonalen Fläche, die Seitenkante vertical eingestellt, war die Drehung 54°—55°.

*Salpetersaures Quecksilberoxydul.* Es konnte $o' : r'$ und $p : b$ (bei Rammelsberg, Krystallogr. Chemie), auch $q : b$ gemessen und die klinodiagonale Fläche beobachtet werden. War die Kante $\frac{p}{b}$ vertical und $p$ links wie in Fig. 2., so war die Drehung nach links 14°—15°. Wurde die Combinationskante $\frac{b}{o'}$ ($o'$ links liegend) vertical eingestellt, so war die Drehung auf der klinodiagonalen Fläche $b = 28°$.

*Bleizucker.* Es wurde das Prisma $p$ von 128° beobachtet. Wurde die Axe vertical gestellt oder der Turmalinaxe parallel und lag die orthodiagonale Fläche $a$ links und $c$ oben wie in Fig. 4., so war die Drehung auf der Prismenfläche $p = 35°—37°$ nach links.

Die Krystalle sind nach der Endfläche deutlich spaltbar. Man kann mit dem Turmalin auf dieser Fläche ein Polarisationsbild beobachten, an welchem zwei farbige Büschel erscheinen, umgeben von langgezogenen schmalen Farbenstreifen. Nach einer ungefähren Messung ist die optische Axe, welche dieses Bild giebt, zu der Endfläche unter 77° geneigt.

*Datolith.* Die Krystallisation des Datoliths wurde von Mohs für klinorhombisch genommen. Miller und Brooke bestimmen sie dagegen als rhombisch mit klinorhombischem Typus. Ich konnte das verticale Prisma von 120°30′ beobachten und, parallel den Seitenkanten vertical eingestellt, zeigten sie das Kreuz *nicht* gedreht, wodurch die rhombische Krystallisation bestätigt wird.

An einem Spaltungsprisma von lichtbraunem *Amp* von Edenville in Neu-York, die Seitenkanten vertical gestellt, war der Drehwinkel $15^0 - 15^1/_2{}^0$, am *Pargasit*

*Klinorhomboidisches System.*

*Albit.* An den gewöhnlichen Hemitropieen Fig konnte an schönen Krystallen aus dem Zillerthal *m* u beobachtet werden. Wurde *m* nach der Hauptaxe ver eingestellt, so war die Drehung $7^0 - 8^0$ nach links, v die obere Endfläche nach rechts geneigt lag, dagege bis $8^0$ nach rechts, wenn *p* oben nach links zu liegen

Wurde die Combinationskante $\frac{p}{m}$ horizontal einges so war die Drehung im Mittel $4^0 - 5^0$.

*Traubensäure.* Die beobachteten Krystalle waren se seitige Prismen mit mehreren kleinen Endflächen. N man die Prismenflächen *a*, *b*, *c*, *a'*, *b'*, *c'*, so war die Neig von $a : b = 130^0$, $b : c = 116^0$, $a : c' = 114^0$. Die Krys zeigen sich deutlich spaltbar nach *cc'*. Ich gebe die Wi an, wie ich sie messen konnte. Sie weichen um ei Grade von den von de la Provostaye gemessener welche bei Rammelsberg pag. 322 angegeben wenn nämlich die Flächen *p'*, *a*, *b* und *b'* mit den von gemessenen, wie wahrscheinlich, übereinkommen. Dor

$$p' : a = 129^0\,51'$$
$$a : b = 119^0\,24'$$
$$p' : b = 110^0\,45'.$$

Wurden die Prismenflächen nach ihren Combinati Kanten vertical eingestellt, so war die Drehung auf $30^0 - 32^0$ und zwar für die eine Lage des Prisma's a *b* und *c* nach links, auf den parallelen *a'*, *b'* und *c'* rechts. Die gewiss obwaltende Differenz der Drehwi auf den verschiedenen Flächen ist nicht gross genug, mit dem Instrument sicher bestimmt werden zu kön

*Doppelt chromsaures Kali.* Ich beobachtete ein sch prismatisches Spaltungsstück, an welchem die eine Fl mit dem vollkommneren Durchgang leicht durch das larisationsbild zu erkennen, welches sie mit dem Turn zeigt. Das Verhalten dieser Fläche, sie mag *m* hei

d die zweite *n*, war sehr eigenthümlich und abnorm, em die Drehwinkel ganz verschieden erhalten wurden, nn die Fläche auf dem Träger um 180° herumgedreht rde.

In der einen Lage (die Kante $\frac{m}{n}$ vertical eingestellt) ist Drehwinkel 15°—16° nach rechts, in der zweiten ist 35°36° nach rechts. Wenn z. B. die Fläche Fig. 9. nach vertical eingestellt und für diese Stellung der Drehkel 15°—16°, so ist er, wenn die Fläche so gedreht d, dass *u* nach oben und *o* nach unten kommt, wie sagt 35°—36°. Ich habe diese Eigenthümlichkeit an ei sehr schönen Spaltungsstücken auf ganz gleiche eise beobachtet.

Auf der Fläche *n* (mit dem weniger vollkommenen tterdurchgang) ist der Drehwinkel 22° (nach links) und gt sich darin beim Umdrehen der Fläche um 180° keine rschiedenheit.

Zur Enträthselung dieser seltsamen Erscheinung muss h aufmerksam machen, dass ich solche nur auf Krystallächen beobachtete, durch welche eine optische Axe geht, besonders wenn diese nahezu rechtwinklich auf der Fläche teht, wie es beim doppelt chromsauren Kali auf *m* und eim *Zucker* auf der orthodiagonalen Fläche der Fall ist, enn auch bei diesem zeigte sich ein ähnliches abnormes Verhalten, indem ich öfters in einer Richtung das Kreuz normal, beim Umdrehen des Krystalls um 180° aber gedreht gesehen habe. Auch auf den Endflächen des Bleizuckers, nach welchem die vollkommene Spaltung geht, bemerkte ich Aehnliches. Wenn man eine Calcitplatte mit den angeschliffenen basischen Flächen auf den Träger legt, so ist es schwer, ihr die Stellung zu geben, dass das Kreuzbild im Stauroskop normal erscheint, die geringste Neigung giebt zwei Kreuzbilder oder es entstehen sehr verschiedene andere Bilder, oft von wundervoller Zeichnung. Ist die Stellung so, dass die zwei Kreuzbilder nahe neben einander erscheinen, so sind ihre verticalen Arme *gekrümmt gegeneinander geneigt*, stehen sie über oder unter einander, so ist dieses bei den horizontalen Armen der

Fall, bei andern Zwischenstellungen erscheinen die Kreuze gedreht. Dergleichen Biegung am Kreuze beobachtete ich auch am doppelt-chromsauren Kali und es ist daher wahrscheinlich, dass das optische Verhalten bezüglich der Drehwinkel durch Verwachsung von Lamellen bewirkt wird, welche nicht vollkommen parallel liegen, also wie die beiden Calcitplatten ihre optischen Axen nicht in derselben Richtung, sondern mehr oder weniger gegen einander geneigt liegen haben. Um dem Fehler unrichtigen Einstellens, welches dergleichen Erscheinungen hervorbringen kann, zu begegnen, habe ich auf der Trägerplatte am Rande ein Glimmerblatt aufgeklebt, welches das Auflegen eines Krystalls nicht hindert. Man erkennt dann an dem Zusammenspiegeln mit dem Glimmer, ob die Fläche des beobachteten Krystalls mit der Trägerebene parallel liegt oder zu ihr geneigt ist. Wenn die optische Axe nicht rechtwinklig auf der beobachteten Fläche steht, aber nahezu diese Richtung hat, so ist auch der Fall denkbar, dass die Fläche vollkommen der Trägerebene parallel und ohne Verwachsung doch eine Verschiedenheit der Drehwinkel je nach dem Unten und Oben der Stellung eintreten kann, weil die optische Axe eine andere Lage zur Calcitplatte hat, je nachdem an der Krystallfläche wie Fig. 9. das *o* oder das *u* oben zu liegen kommt und umgekehrt. Auch Zwillingsbildung kann daran Ursache sein, die Zwillinge des Disthen's beweisen aber, dass, insoferne die Verbindungsfläche dieselbe Lage hat, wie die beobachtete, auf letzterer keine Veränderung gegenüber einem einfachen Krystall eintritt, sondern die Drehwinkel, wenn dergleichen vorkommen, an beiden Krystallen dieselben sind.

Das erwähnte Verhalten, welches ich übrigens niemals auf der basischen Fläche am Apophyllit, Apatit und andern Krystallen, wo die optische Axe auch auf der Fläche rechtwinklig steht, bemerkt habe, zeigt die Nothwendigkeit mehrfacher Beobachtungen an verschiedenen Krystallindividuen desselben Minerals, um über den Charakter ihrer Zweiaxigkeit sicher zu sein; denn eben so wie eine gewisse Dicke der Platten Bedingung ist, um die Zweiaxigkeit zu

ennen, kann sie auch die Veranlassung der erwähnten rwachsung sein und dadurch im Stauroskop die Erıeinungen der Zweiaxigkeit hervorbringen. Das seltsame rhalten des gelben Cyaneisenkaliums, an welchem dünne feln das Kreuz normal zeigen, die dicken aber dasselbe ehen, findet vielleicht auch in den erwähnten Verhältsen eine Erklärung, da ohnehin seine Blätter gerne was gebogen und wellig vorkommen.

Aus dem stauroskopischen Verhalten der klinorhomschen und klinorhomboidischen Krystalle ersieht man nlänglich, dass an eine Ableitung derselben aus dem ombischen System durch eine Art von Hemiedrie oder tartoedrie, wie wohl manchmal vermuthet wurde, nicht denken ist und giebt dieses Verhalten eine einfache d leicht nachweisbare optische Charakteristik, wie man bisher nicht gekannt hat. Wenn man die Prismenchen aufgewickelt in eine Ebene legt, so werden die terschiede in Folgendem deutlich:

1) *Rhombische Prismen.* Das Kreuz auf allen Flächen normal. Fig. 6.
2) *Klinorhombische Prismen.* Das Kreuz *a* auf allen Flächen *gedreht*, links und rechts correspondirend mit *einerlei* Drehwinkel. Fig. 7.
3) *Klinorhomboidisches Prisma.* Das Kreuz *a* und *b* auf allen Flächen *gedreht*, links und rechts correspondirend, mit *zweierlei* Drehwinkel. Fig. 8.

Wie die Prismen verhalten sich die Domen.

Ich habe schon früher angeführt, dass manche Krystalle f der einen oder andern Fläche abnorme Drehungen igen, welches von einer unvollkommenen Bildung oder vischenwachsung herrührt. Unter diesen ist auch der *envitriol*, an welchem ich bei perimetrischen Messungen jetzt keinen Krystall finden konnte, deren correspondende Flächen sich gleich verhalten hätten, wie es bei ten Krystallen von Orthoklas, Gyps etc. zu beobachten ist.

Die Erklärung, welche ich über das Verhalten zweier ücke *Marekanit* (dieses Journal LXV, 340.) gegeben habe, stätigt sich, indem die polarisirende Platte wie gehnlich mit dem Turmalin untersucht, dunkle Flecken

zeigt, welche beim Drehen des Turmalins hell werden, die nicht polarisirende aber nichts dieser Art bemerken lässt. Die Hyalit-Platten zeigen in ähnlicher Weise ein Geflimmer prismatischer Farben auf kleinen Stellen, vielleicht von den Berührungsflächen der übereinander geschobenen kugelförmigen Bildungen.

Im Zusammenhang damit erwähne ich, dass gewöhnliche Glasstäbe von 2‴—3‴ Durchmesser, wenn man sie zu 1—1½″ Länge abschneidet und eben schleift, ein dem Kreuzbild des Calcits sehr ähnliches Polarisationsbild zeigen. Man kann solche Cylinder an einem Gestell mit einem Platindraht befestigen und ohne Schwierigkeit die Erscheinungen verfolgen, welche beim Erwärmen mit einer untergestellten Weingeistlampe sich zeigen. Die Kreuzarme werden dabei an der untern Seite zunächst der Flamme immer breiter und dicker und die Ringe nach aussen gedrängt, bis endlich jedes Bild verschwindet. Beim Erkalten erscheint in umgekehrter Ordnung zuerst das Kreuz und dann allmählich das Ringsystem wieder.

Um die Complementär-Bilder des Stauroskops gleichzeitig sehen zu können, habe ich dieses auch mit Haidinger's dichroskopischer Lupe in Verbindung gebracht. Das Instrument, welches man *Complementär - Stauroskop* nennen kann, zeigt Fig. 10.

*aaaa* ist die dichroskopische Lupe, die Oeffnung in *o* ist rund. Die Lupe ist im Cylinder *bbbb* befestigt, aber um die Axe drehbar. Der Cylinder *bb* ist mit einer planconvexen Linse von 1″ Brennweite geschlossen und verschiebbar in dem Cylinder *cccc*, welchen ebenfalls eine ähnliche Linse von 1½″ Brennweite schliesst. Der Cylinder *cc* ist verschiebbar im Rohre *dddd*, welches in eine Büchse endet, die mit dem Stativ, wie die Figur zeigt, verbunden ist. In diese Büchse wird der Cylinder *eeee*, welcher in *k* die Calcitplatte mit den basischen Flächen trägt, eingeschraubt, und in diesem bewegt sich zum Drehen der Cylinder *ffff*, welcher in *g* die Krystallplatte trägt, welche beobachtet werden soll. Das Instrument wird auf einem Brettchen mit eingelassenem schwarzen Spiegel angeschraubt und das Rohr gehörig gegen den Spiegel

geneigt. Die Bilder zeigen sich vollkommen scharf, und legt man auf den Träger eine Platte von Muskowit, Topas etc., so geben die Drehungen und mannigfaltigen Färbungen der beiden complementären Kreuze die ausgezeichnetsten Erscheinungen, so dass je nach der Wahl der eingelegten Lamellen das Instrument als ein eigenthümliches Kaleidoskop auch für technische Zwecke dienen kann. —

Dieses Instrument ist wie das einfache Stauroskop zum Messen der Drehwinkel etc. leicht einzurichten, es genügt aber dafür das letztere.

---

# XL.

# Vorläufige Mittheilungen über Kieselsäurehydrat und die Bildungsweise des Opals und Quarzes.

Von

**O. Maschke** in Breslau.

(A. d. Zeitschr. der deutschen geologischen Gesellschaft Jahrg. 1855 vom Verf. mitgetheilt.)

Bei meiner letzten Untersuchung über Amylon (d. Journ. Bd. LXI, Heft 1) hatte ich es in Glasröhren eingeschmolzen und diese, durch Bindfaden mit einander verbunden, viele Tage lang in einem Wasserbade erhitzt. Bei der Herausnahme dieser Glasröhren bemerkte ich jedesmal, dass die aufliegende Seite des Bindfadens vollständig genau in einer Substanz abgedrükt war, die auf dem Glase unterhalb der Windungen des Fadens sich abgesetzt hatte. Diese Substanz war vollkommen klar und durchsichtig, hart wie Glas, unlöslich in Säuren und Aetzkalilauge, selbst wenn die Glasröhre lange Zeit damit gekocht wurde; sie haftete dem Glase auf das Innigste an, bestand aber aus einer zu

dünnen Lage, um ganz genau untersucht werden zu können; und dennoch sind die mitgetheilten Eigenschaften wohl hinreichend, um mit Bestimmtheit annehmen zu können, dass jene Substanz Kieselsäure, und zwar in der Form des Quarzes sei.

Dieses interessante Faktum, das wichtige Folgerungen für die Geologie versprach, veranlasste mich die Eigenthümlichkeiten der Kieselsäure genauer zu studiren, aber erst jetzt (da mir Zeit und Mittel zu wenig zu Gebote stehen) vermag ich einige recht bemerkenswerthe Angaben zu liefern, die aber der Ausarbeitung durch Wage und Polarisationsinstrument noch bedürfen.

Wenn man eine verdünnte Lösung von Wasserglas durch einen Strom von Kohlensäure zersetzt, so erstarrt, wie bekannt, das Ganze zu einer steifen Gallerte von Kieselsäurehydrat; wäscht man diese Gallerte zuerst soviel wie möglich mit destillirtem Wasser aus und vertheilt dann die Masse in Wasser, dem man sehr wenige Tropfen Salzsäure zugesetzt hat, bringt sie dann von Neuem auf ein Filtrum und wäscht wieder mit destillirtem Wasser aus, so erhält man das Kieselsäurehydrat endlich von ziemlich reiner Beschaffenheit; Spuren von Salzsäure werden mit grosser Hartnäckigkeit zurückgehalten.

Die Löslichkeit einer solchen Gallerte ist erst noch vor Kurzem durch Struckmann (siehe Liebigs Annalen Bd. XCIV. Heft 3) untersucht worden; meine Versuche stimmen mit den seinigen nicht überein; ich fand, dass sich während dreier Tage in 100 Wasser 0,09 Kieselsäure und in 100 kohlensaurem Wasser 0,078 Kieselsäure bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterm Umschütteln gelöst hatten.

Ganz anders verhält sich aber die Kieselsäuregallerte gegen Wasser, wenn sie damit in *verschlossenen Gefässen* längere Zeit in einem Wasserbade erhitzt wird; es erfolgt *eine vollständige Lösung — ja, es bedarf nicht einmal des Wasserzusatzes, da die Gallerte sich unter diesen Umständen von selbst verflüssigt.*

Eine solche verflüssigte Gallerte enthielt in 100 Theilen 2,49 Kieselsäure.

Die flüssig gewordene Gallerte wird *nicht gefällt* selbst durch sehr bedeutende Quantitäten *Alkohol; concentrirte Salzlösungen jedoch bewirken ein Gelatiniren*, wenigstens erhielt ich dieses Resultat vor der Hand mit kohlensaurem Ammoniak, Chlornatrium und Chlorcalcium, und auch doppelt kohlensaure Alkalien müssen dieses bewirken, da ja eine Wasserglaslösung durch Hineinleiten von Kohlensäure gelatinirt.

Ueberlässt man die flüssig gewordene Gallerte dem freiwilligen Abdunsten*), so tritt endlich ein Zeitpunkt ein, wo sie *dick syrupartig* wird; dann erstarrt sie zu einer weichbrüchigen durchsichtigen Masse, die durch weiteres Austrocknen zerreisst und endlich hartbrüchige durchsichtige Platten bildet, die ganz die Eigenschaften des *edlen Opals* besitzen. Sie lösen sich, selbst nach starkem Glühen, vollkommen und leicht in einer Lösung von Aetzkali oder kohlensaurem Kali, sind vollkommen unlöslich in Wasser und hängen stark an der Zunge wie Thon; auch condensiren sie eine bedeutende Menge von Gasen, denn wirft man sie in heisses Wasser, so sieht man, unter anfänglichem Zischen, eine grosse Menge kleiner Luftblasen in die Höhe steigen. Werden sie, z. B. auf einem Uhrglase, der Wärme der Hand ausgesetzt, so trüben sie sich in kurzer Zeit und erscheinen endlich emailartig weiss; dieses Aussehen scheinen sie bei gewöhnlicher Temperatur beizubehalten. Erhitzt man sie aber stärker, so werden sie wieder fast so durchsichtig wie vorher, und überlässt man sie nun der feuchten Luft, so fangen sie an nach und nach immer stärker zu opalisiren; werden sie dagegen in verschlossenen Gefässen aufbewahrt, so behalten sie ihre Durchsichtigkeit bei. Dasselbe Verhalten zeigen die geglühten Plättchen. Befeuchtet man die emailartigen Stücke mit Wasser, so werden sie momentan wieder durchsichtig. Die durch Erhitzen durchsichtig gewordenen Stücke neh-

*) Geschieht das freiwillige Abdunsten auf einem Uhrglase, so zeigt der sich anfangs bildende Ueberzug an den Wandungen des Glases das schönste Farbenspiel, und da der Ueberzug nicht so leicht zu beseitigen ist, zo eignet er sich ganz vorzüglich, um die Farben dünner Plättchen zu demonstriren.

men das Wasser mit grosser Energie, unter starkem Knistern, auf, und ist das überschüssige Wasser verdunstet, so kann man die beschriebenen Erscheinungen alle von Neuem hervorrufen. Eine Erklärung dieser überraschenden Eigenthümlichkeiten kann nur die Wage und das Polarisationsinstrument geben; ich enthalte mich daher jeder Schlussfolgerung.

Wird Kieselsäuregallerte, *gleich nach dem Auswaschen*, entweder dem freiwilligen Abdunsten überlassen, oder bei Anwendung von gelinder Wärme ausgetrocknet, so erhält man ohne vorhergehendes Flüssigwerden auch opalartige Massen, die aber höchstens nur durchscheinend sind und viele Risse im Innern zeigen; lässt man sie dagegen in einem verstopften Glase *mehrere Tage oder Wochen stehen*, so scheint sie zusammenzusintern und giebt dann bei gelinder Wärme Opalstücke von derselben schönen Beschaffenheit, wie die vorhin beschriebenen Plättchen.

Nach diesen Vorausschickungen, dünkt mich, hat die Erklärung der Verkieselung der Pflanzen und die Bildung des Tabasheer keine besondere Schwierigkeit. Enthält nämlich das von den Pflanzen aufgenommene Wasser Kieselsäure und Salze gelöst, so muss nach Concentration des Saftes in dem Pflanzenkörper endlich ein Moment eintreten, wo die Salze gelatinirend auf das Kieselsäurehydrat einwirken; die Gelatine trocknet aus und bildet endlich die opalartigen Massen, aus denen die verkieselten Pflanzen in der Regel bestehen.

Es schien nun auch leicht aus der flüssigen Kieselgallerte, oder aus der bis zur Syrupsdicke abgedampften Lösung durch Krystallisation Quarz und Bergkrystall darzustellen — allein alle Versuche scheiterten, stets bildete sich nur Opal, der aber, als kleine schmale Plättchen in der Flüssigkeit umherschwimmend, durch starke Reflection des Lichtes zur Annahme von Krystallen wohl verleiten konnte*). Die Angabe von Struckmann und Doveri

*) Nach Sénarmont erhält man die Kieselsäure in mikroskopischen Krystallen von der Form und den Eigenschaften des Quarzes, wenn man eine Lösung von gallertartiger Kieselsäure in kohlensäu-

(siehe Liebig's Annalen Bd. XCIV. Heft 3) halte ich deshalb für unrichtig. Das Brunnenwasser jedoch, in dem sich der dünne Quarzabsatz auf den Glasröhren gebildet hatte, und das ausser Kieselsäure, kohlensaurer Kalkerde und kohlensaurem Eisenoxydul auch ganz unstreitig ein kohlensaures Alkali, wenn auch nur in geringer Quantität enthielt*), zeigte mir einen andern Weg, der, wie es scheint, zum Ziele führen kann.

Wenn man nämlich in eine ziemlich concentrirte, beinahe kochende Lösung von kohlensaurem Kali Kieselgallerte bis zur Sättigung auflöst, so verwandelt sich alle überschüssig zugesetzte Gallerte bald in eine weisse, harte, sandig anzufühlende Masse. Lässt man die Lösung erkalten, so erstarrt sie zu einer weissen, nicht gallertartigen Masse (verdünnte Lösungen dagegen gelatiniren), die sich nach und nach senkt und zusammendrücken lässt. Wäscht man sie, nachdem das kohlensaure Kali durch öfteres Drücken mit einem Spatel, so weit wie es angeht, herausgepresst ist, mit Wasser aus, so erhält man die Kieselsäure nach dem Trocknen als ein weisses, sehr zartes, aber zusammengeballtes Pulver, das unter dem Mikroskop Molecularbewegung zeigt. Diese Kieselsäure löst sich nicht in Wasser, wohl aber in einer Lösung von kohlensaurem Kali, was natürlich der Fall sein muss, da auch von sehr fein geriebenem Bergkrystall durch kohlensaure Kaliflüssigkeit bedeutende Mengen gelöst werden.

Wird aber die gesättigte Lösung bei derselben Temperatur, bei der die Lösung erfolgt ist, eingedampft, so bleibt sie klar, dagegen scheidet sich die Kieselsäure als

---

rehaltigem Wasser oder sehr verdünnter Salzsäure sehr langsam auf 200 bis 300 Grad erhitzt. *Ann. de Chim. et Phys. 1851. Tom. 32. p. 142.*

*) Wurde das Wasser nur kurze Zeit gekocht, so färbte sich das rothe Lakmuspapier sehr bald blau und die Stärke dieser Reaction nahm zu, je weiter die Flüssigkeit eingedampft wurde. Da in dem Brunnenwasser Salpetersäure enthalten ist, so unterliess ich auch nicht auf Ammoniak zu prüfen, doch konnte ich bis jetzt keine Spur desselben darthun. Eine genaue Analyse hoffe ich in Zukunft mittheilen zu können.

vollkommen durchsichtige Haut auf der Flüssigkeit ab, die sich ungemein leicht, selbst an einem Platinspatel, festsetzt und sich unterhalb der Flüssigkeit zu einem durchscheinenden Klumpen*) zusammenkneten lässt; kleinere Stücke derselben werden nach einiger Zeit in der heissen Flüssigkeit ganz durchsichtig. Wirft man aber solche Massen in Wasser, so zerfallen sie zu einem groben, sandig anzufühlenden Pulver, das in kohlensaurer Kaliflüssigkeit leicht löslich ist; letzteres geht schon daraus hervor, dass die zusammengekneteten Massen, sobald das verdampfte Wasser ersetzt wird, sich wieder zu lösen beginnen.

Ich habe nun diesen Versuch so abgeändert, dass ich in eine Glasröhre jenes grobe Pulver mit einer bei der Kochhitze des Wassers gesättigten Lösung von Kieselsäure in kohlensaurer Kaliflüssigkeit einschmolz und sie *acht Tage lang* im Wasserbade erhitzte. Die Kieselsäure war nach Verlauf dieser Zeit zum grössten Theil nur zusammengesintert, doch waren auch kleine Mengen vollkommen durchsichtig geworden; wurde sie mit *Liq. Kali carbon. Ph. bor.* gekocht, so löste sie sich jetzt schon weit schwieriger; es waren also die Molecule der Kieselsäure durch die *lange andauernde* Hitze noch näher zusammengetreten.

---

# XLI.

# Ueber die chemische Zusammensetzung des Leucits und seiner Pseudomorphosen.

Von

**Rammelsberg.**

(Aus den Berichten der Berliner Akademie.)

Unter den Mineralien, welche in mehrfacher Beziehung grosses Interesse darbieten, nimmt der *Leucit* unstreitig einen vorzüglichen Platz ein. Von einfacher feldspathähn-

*) Enthält die Flüssigkeit Eisen, so bekommt der Klumpen eine rothe (amethystrothe) Farbe.

ıher Zusammensetzung, wird er in der Geschichte der ineralchemie unvergesslich bleiben, da Klaproth in ihm ıerst (im Jahre 1796) das *Kali* als einen Bestandtheil der ineralien auffand, und den noch heute gültigen Namen ır dasselbe in Vorschlag brachte.

Oft schon sind die geologischen Verhältnisse des Leuts der Gegenstand lebhafter Discussion gewesen Sein orkommen beschränkt sich auf gewisse, durch ihn chaakterisirte ältere und neuere Laven und zwar vorzüglich ı jenem vulkanischen Gebiet Mittelitaliens, welches vom esuv nördlich über Rom hinaus bis zur toskanischen renze reicht. Unter allen Vulkanen ist, so viel man weiss, er Vesuv der einzige, dessen Laven Leucit enthalten. Minder hervortretend erscheint er in den vulkanischen esteinen der Westseite des Laacher Sees und des Kaierstuhls im Breisgau.

Die chemische Zusammensetzung des Leucits liess sich chon aus den wenigen früheren Analysen Klaproths nd Arfvedsons deutlich erkennen, denn sie ist nicht eniger einfach und constant, wie seine geometrischen nd physikalischen Kennzeichen es sind. Während Kali nd Thonerde genau dasselbe Verhältniss wie im gewöhnchen Feldspath (Orthoklas) beobachten, ist die Menge er Kieselsäure abweichend von der in den Feldspatharten, nd stimmt nur mit derjenigen im *Andesin* überein, einem eldspath südamerikanischer Gesteine, dessen Selbstständigkeit noch nicht sicher erwiesen ist.

Indem ich mich mit einer vergleichenden Untersuchung er verwitterten Leucite beschäftigte, d. h. derjenigen, elche nach ihrer Bildung durch das unmerklich fortschreiende und doch ewig thätige Spiel der chemischen Kräfte ı ihrer ursprünglichen Mischung verändert sind, dabei ber ihre Form vollkommen behalten haben, schien es othwendig, diese ursprüngliche Zusammensetzung von euem in Betracht zu ziehen. Eine Reihe von Versuchen estätigte einerseits die längst angenommene Formel, andererseits die zuerst von Awdejew gemachte Beobachıng, dass eine kleine Menge *Natron*, $^1/_3$ bis $^2/_3$ eines Proents, dem Leucit eigen ist. Es ist mir nicht möglich

gewesen, grössere Natrongehalte, wie sie von G. Bischof und Abich angegeben werden, in irgend einem unzersetzten Leucit aufzufinden.

Das spec. Gewicht des Leucits kann nach meinen Beobachtungen genau mit 2,48 bezeichnet werden.

Während selbst die älteren vesuvischen Laven den Leucit noch unverändert zeigen, ist dies häufig nicht mehr der Fall in jenen Aggregaten vulkanischer Gesteinbruchstücke und Trümmer, welche man mit dem Namen *Tuff* zu bezeichnen pflegt, den mechanisch zerstörten Ueberresten alter eruptiver Massen, welche durch die Gewalt des Wassers fortgeführt und in Gestalt von Bänken oder Schichten an vielen Punkten abgesetzt sind. Die in ihnen vorkommenden Leucite sind oft nur von geringer Grösse, und zeigen nicht mehr die Härte, Dichtigkeit und scharfe Form der in fester Lava eingewachsenen Krystalle. Auch die im Gebiete des Laacher Sees und des Kaiserstuhls vorkommenden Leucitgesteine enthalten nur sehr kleine, von der Zersetzung bereits ergriffene Leucite. Für ihre chemische Untersuchung ist das Material sehr schwer im reinen Zustande zu erlangen.

Nirgends aber lässt sich die Veränderung der Leucitsubstanz in einem grossartigeren Massstabe verfolgen, als an den Laven der *Rocca Monfina*. Dieser in vorhistorischen Zeiten schon erloschene Vulkan, welcher an Masse den Vesuv weit übertrifft, blieb den Naturforschern unbekannt, bis Sc. Breislak im J. 1793 ihn gleichsam entdeckte und beschrieb. Er erhebt sich nordwestlich von Neapel, unweit der Strasse nach Rom, über der Stadt Sessa, und ist in neuerer Zeit von Abich untersucht und abgebildet worden.

Ein mächtiger Lavastrom der Rocca Monfina ist durch die atmosphärischen Einflüsse im Laufe mehrerer Jahrtausende in Verwitterung übergegangen, deren Produkte für das Studium der Gesteinsveränderungen von grosser Bedeutung sind. In einer grauen Grundmasse erblickt man hie und da noch Reste von schwarzem Augit, meistens aber eine thonige Masse, in welche er sich verwandelt hat. Etwas glasiger Feldspath und rothbrauner Glimmer begleiten ihn. In dieser Grundmasse liegen zahlreiche und oft

ehr grosse Leucitkrystalle, zum Theil von mehreren Zollen
n Durchmesser, von gut erkennbarer Form, freilich nicht
on der Schärfe frischer Krystalle.

Darf man nach dem urtheilen, was die Sammlungen
er Besucher der Rocca Monfina aufzuweisen haben, so
ommen hier zwei Arten veränderter Leucite vor, zwei
erschiedene Stadien des Verwitterungsprocesses bezeich-
end.

Die eine Art, welche die Krystallform schärfer bewahrt
at, ist an der Oberfläche mit einer grauen Rinde über-
ogen, besteht im Innern aus einer gelblichen schwach
urchscheinenden wachsglänzenden Masse, hie und da mit
hwarzen augitischen Einschlüssen, welche viel weicher
s frische Leucitmasse ist, und ein spec. Gewicht von nur
32 besitzt. Meine Analysen, welche mit denen von
Bischof übereinstimmen, geben das Resultat, dass diese
eucite im Ganzen ihre ursprüngliche Zusammensetzung
ewahrt haben, die Menge des Alkalis ein wenig vermin-
ert ist, dass also die Verwitterung sich noch in ihrem
ersten Stadium befindet, mehr mechanisch als chemisch
erändernd gewirkt hat, und der weiteren Metamorphose
leichsam zur Einleitung dient, indem sie die Substanz
icherer und zugänglicher machte.

Die zweite Art von Leucit stellt viel undeutlichere,
eisse, zerreibliche Krystalle dar, die man für Kaolinsub-
anz halten könnte. Ihre Masse enthält viele graue durch-
heinende Körner von grösserer Härte, unter dem Mikros-
p rundlich erscheinend, ohne Spur von bestimmter Form.
ese Körner lassen sich durch Schlämmen von der übri-
n weichen Masse nur sehr unvollständig trennen. Für
ide habe ich bei der Analyse gleiche Zusammensetzung
funden, welche insofern merkwürdig ist, als der procen-
che Gehalt an Kieselsäure und Thonerde wie in dem
ewöhnlichen Leucit ist, das Alkali aber vorherrschend
s *Natron* besteht, und etwa 10 p. C. Wasser überdies
esentlich sind.

Wenn man annehmen darf, dass diese Art aus der
ersten entstanden ist, so muss man glauben, dass natron-
altige Gewässer wirksam waren, dass jedoch das Kali bei

weitem nicht durch sein Aequivalent an Natron ersetzt wurde, dass, bei Gleichbleiben des Thonerdegehalts, auch Kieselsäure fortgeführt wurde, und nur das Ganze, welches offenbar ein Gemenge ist, die Bisilikatmischung beibehalten hat.

Durch das Auftreten bestimmter Verbindungen von ungleich grösserem Interesse sind gewisse Leucitkrystalle aus einer älteren Vesuvlava, deren Masse nach Scacchi in *glasigen Feldspath* verwandelt ist, eine Beobachtung, welche Blum bestätigt hat. Die graue Lava, in welcher sie liegen, enthält ausserdem grössere Krystalle von glasigem Feldspath, welche denen aus dem Trachyt des Siebengebirges ganz ähnlich sind. Das Innere des Leucits hat ein fremdartiges Ansehen; es ist eine grünlichweisse krystallinische Masse, welche sich leicht zerreibt und meistentheils den Krystall nicht vollkommen erfüllt, sondern seine Mitte leer lässt, so dass der Anblick an eine Pseudomorphose unwillkürlich erinnert.

Das chemische Verhalten dieser Masse unterscheidet sie sogleich vom Leucit, denn, obwohl wasserfrei, wird sie von Säuren nur theilweise zersetzt. Die Analysen, welche ich davon gemacht habe, beweisen, dass die Zusammensetzung des zersetzbaren und des unzersetzbaren Theils eine durchaus verschiedene ist. Jener entspricht sehr gut dem *Nephelin*, dieser dem *glasigen Feldspath*, beide in dem Verhältniss von 40 und 60 p. C. Nun hat Herr G. Rose später auf meine Bitte die in der K. Mineraliensammlung befindlichen Exemplare dieser seltenen Leucitkrystalle mineralogisch untersucht, und nach gefälliger zur Benutzung gestatteter Mittheilung gefunden, dass ihre Masse ein Gemenge von zum Theil deutlich krystallisirtem Nephelin und glasigem Feldspath ist, worin ein wenig Augit und Titanit vorkommt. Es ist demnach die chemische Untersuchung im vollkommenen Einklang mit der mineralogischen, und wiederum ein Beweis, dass die Behandlung eines Silikatgemisches mit Säuren allerdings zu einem sicheren Schluss auf die Natur der Gemengtheile führen kann, woran man in neuerer Zeit öfter zu zweifeln scheint, obwohl ich selbst früher bei den Meteorsteinen von Klein-

nden, Juvenas und Stannern die Brauchbarkeit dieser thode erwiesen habe.

Nephelin und glasiger Feldspath, beide qualitativ gleich sammengesetzt, unterscheiden sich durch die Natur der kalien, welche im ersteren hauptsächlich in Natron, im zteren hauptsächlich in Kali bestehen. Gleichwie im ucit verhält sich in ihnen der Sauerstoff der Alkalien d der Thonerde wie 1 : 3, aber der Feldspath enthält $\frac{1}{2}$ mal soviel Säure als der Nephelin.

Wäre die Masse unserer Leucitkrystalle nur als Gan untersucht worden, und läge das Resultat der mineologischen Untersuchung nicht vor, so würde sie, da das uerstoffverhältniss = 1 : 3 : 8 ist, als ein Leucit erscheien, welcher gegen 2 At. Natron 3 At. Kali enthält. Dies mmt nur daher, weil ein Gemenge von 4 At. Nephelin d 7 At. Feldspath (Orthoklas) genau die Zusammentzung eines Kali-Natron-Leucits repräsentirt. Da das ec. Gew. jener beiden dasselbe ist, so findet es sich auch dieser Pseudomorphose, in welcher man eine Spaltung s Leucits in Nephelin und glasigen Feldspath erblicken nn, und nur die Frage bleibt, ob der primitive Leucit Natron schon enthielt, oder ob es erst später gegen li ausgetauscht wurde.

Wäre es streng bewiesen, dass Abichs natronreicher lasiger Leucit", von dem eine einzige Analyse vorliegt, n wirklicher Leucit, und nicht ein ähnliches Gemenge ar, so stände die Existenz des Natron-Leucits ausser weifel. Allein es ist mir, wie schon bemerkt, kein unränderter Leucit vorgekommen, welcher Natron wesentch enthält.

# XLII.

# Ueber die Krystallform und die chemische Zusammensetzung des Vanadinbleierzes.

Von

**Rammelsberg.**

(Aus den Berichten der Berliner Akademie.)

Bei dem seltenen Vorkommen der Vanadinverbindungen ist es bisher nicht möglich gewesen, ihre Krystallform mit derjenigen anderer Körper zu vergleichen.

Am Berge Obir bei Windisch-Kappel in Kärnthen hat sich in neuerer Zeit krystallisirtes *Vanadinbleierz* gefunden, und der Custos des naturhistorischen Landesmuseums in Klagenfurt, Herr Canaval, welcher dasselbe beschrieben und qualitativ geprüft hat, setzte mich kürzlich durch Mittheilung von Material in den Stand, das Erz krystallographisch und chemisch zu untersuchen.

Nach meinen Beobachtungen sind die Krystalle sechsgliedrige Combinationen eines Prismas mit drei Dihexäedern, von denen das vorherrschende, welches die sechsflächige auf die Prismenflächen aufgesetzte Zuspitzung der Krystalle bildet, als Grundform anzusehen ist. Die beiden anderen sind alsdann das zweifach schärfere und das erste stumpfere dieses letzteren. Meine Messungen ergaben für den Endkantenwinkel der Grundform den Werth von 142°30′. Da nun nach den Messungen des Hrn. G. Rose derselbe Winkel beim Mimetesit (arseniksaurem Bleioxyd) = 142° 7′, beim Pyromorphit (phosphors. Bleioxyd) = 142°15′ und beim Apatit (phosphors. Kalk) = 142°20′ beträgt, so ist das vanadinsaure Bleioxyd mit dem phosphorsauren und arseniksauren Bleioxyd, so wie mit dem phosphorsauren Kalk isomorph.

Auch die chemische Analyse des Erzes bestätigt die Analogie in der Zusammensetzung aller dieser Mineralien. Das Vanadinbleierz enthält 2,23 p. C. Chlor und 0,85 p. C. Phosphorsäure; es ist eine Verbindung von 1 At. Chlorblei

mit 3 At. drittel vanadinsaurem Bleioxyd, von welcher Verbindung etwa 15 At. mit einem At. der entsprechenden phosphorsauren (Pyromorphit) isomorph gemischt sind.

Allein die Vanadinsäure enthält 3, die Phosphor- und Arseniksäure enthalten 5 At. Sauerstoff, und die Versuche von Berzelius, welche zur Constitution der Vanadinsäure geführt haben, gestatten nicht für jetzt eine Aenderung in der Anzahl der Sauerstoffatome der Vanadinsäure vorzunehmen. Es gehört demnach diese Isomorphie zu der nicht mehr kleinen Zahl der Beispiele, bei welchen die Uebereinstimmung der Form nicht mit vollkommen ähnlicher Constitution der betreffenden Verbindungen verknüpft ist.

---

# XLIII.

# Ueber die gleiche Zusammensetzung des Leucophans und Melinophans, so wie über einige neue Verbindungen aus dem Salzlager von Stassfurth.

Von

**Rammelsberg.**

(Aus den Berichten der Berliner Akademie.)

Der *Leucophan* ist ein seltenes Mineral aus dem norwegischen Zirkonsyenit, von Esmark aufgefunden, und dann von A. Erdmann chemisch untersucht, wonach es eine neue und ungewöhnliche Zusammensetzung hat, indem es eine Verbindung von kieselsaurer Beryllerde und Kalkerde mit Fluornatrium ist.

Ein aus derselben Gegend stammendes gelbes und anfangs für Wöhlerit gehaltenes Mineral ist neuerlich von Scheerer auf Grund einer Analyse von Richter als *Melinophan* bezeichnet worden. Indem Scheerer es mit dem Leucophan vergleicht, kommt er zu dem Schluss, beide

möchten analoge Verbindungen, die Beryllerde des Leucophans aber im Melinophan durch Thonerde ersetzt, auch eine kleinere Menge Fluornatrium in letzterem enthalten sein.

Vergleichende Analysen beider Mineralien haben mich überzeugt, dass A. Erdmanns Resultat in Betreff des Leucophans genau ist, dass aber Richters Angaben für den Melinophan ungenau sind. Beide enthalten vorherrschend Beryllerde, neben wenig Thonerde, und wenn in den relativen Mengen der Säure, des Kalks, Natrons und Fluors sich Differenzen finden, so sind dieselben doch nicht so gross, dass sie das Resultat der Berechnung trüben könnten, wonach die Zusammensetzung beider dieselbe ist.

Wie bei allen fluorhaltigen Silikaten, kann man die Constitution der Verbindung auf zweierlei Weise sich vorstellen. Fluor und Natrium sind nämlich in dem Verhältniss je eines Atoms vorhanden, und das Doppelsilikat ist so zusammengesetzt, dass der Sauerstoff von Kalkerde, Beryllerde und Kieselsäure = 1 : 1 : 3 ist. Der Leucophan und Melinophan sind demnach aus 1 Atom Fluornatrium, 1 At. zweidrittel kieselsaurem Kalk und 1 At. drittel kieselsaurer Beryllerde zusammengesetzt, $= NaFl + (\dot{C}a_3\ddot{S}i_2 + \ddot{B}e\ddot{S}i)$.

Denkt man sich aber das Fluor in gleicher Funktion wie den Sauerstoff, so sind diese Mineralien als Verbindungen von 2 At. halbkieselsaurem Kalk und Natron mit 1 At. drittel kieselsaurer Beryllerde, $2(\dot{C}a, \dot{N}a)_2\ddot{S}i + \ddot{B}e\ddot{S}i$, anzusehen, mit denen die analog constituirten Fluorverbindungen sich in isomorpher Mischung befinden.

In den oberen Teufen des Steinsalzlagers von Stassfurth hat sich neben Stassfurthit, Carnallit, Anhydrit u. s. w. ein neues höchst zerfliessliches gelbes Salz gefunden, welches eine feste Verbindung von 1 At. Chlorcalcium, 2 At. Chlormagnesium und 12 At. Wasser ist, und für das ich den Namen *Tachhydrit* vorschlage. Es besitzt deutliche Spaltbarkeit und scheint im Anhydrit eingelagert zu sein, enthält aber keine Spur Schwefelsäure. In seiner Nähe findet sich gleichzeitig weisse durchscheinende, feinkörnige

*kefelsaure Talkerde mit* 1 *At. Wasser*, gemengt mit einigen centen Chlornatrium, und also vom gewöhnlichen Bitsalz verschieden.

---

# XLIV.

# Notizen.

*Wirkung der Verbindungen des Kupferoxyds mit fetten Säuren auf den Organismus.*

Die giftige Einwirkung der Kupfersalze, in denen fette uren vorhanden, ist öfters und namentlich von Dr. Paasch uerlich geleugnet und mehr auf Rechnung der ranzigen ttsäure, als des Kupferoxyds gesetzt worden. Es haben her W. Langenbeck und G. Städeler (Ann. d. Chem. Pharm. XCVII, 155) eine Reihe Versuche mit Hunden gestellt, die folgende Resultate ergaben:

Eine mit fein geriebenem Kupferoxyd durch mässiges hitzen in Olivenöl bereitete Lösung, die in der Unze 3 Grm. Cu enthielt, wurde bis zu Dosen von 2 Unzen f einmal eingegeben, ferner stearinsaures Kupferoxyd s zu 1 Grm. und das Thier starb nicht, sondern hatte r Erbrechen und Darmentleerungen. Getödtet zeigten h die Organe normal und bei der Analyse fanden sich der Leber 0,00545 Grm., in der Galle und Gallenblase 0034 Grm., in den Nieren 0,0012 Grm. und im Harn 0022 Grm. Kupferoxyd, in Herz und Milz nichts. Die ber anderer normal genährter Hunde enthielt 0,0016 m. und die Nieren kein Kupferoxyd.

Dosen von 6—7,5 Grm. einer durch Zersetzung von elseife mit Kupfervitriol erhaltenen Kupferseife (mit 56—0,7 Grm. Cu) wirkten ebenfalls nicht tödtlich, sondern ie vorher.

Essigsaures (0,5 Grm.) und buttersaures (0,5 Grm.) upferoxyd, in 2 Unzen Olivenöl oder Rüböl eingegeben nd die Speiseröhre unterbunden, wirkten sehr giftig und

tödteten. Bei der Vergiftung mit dem buttersauren Salz enthielt die Leber 0,00633 Grm. Cu.

Da die Kupfersalze der fetten Säuren von hohem Atomgewicht weniger giftig wirkten, so glaubten die Verf., dass eine Seifenlösung ein gutes Gegengift gegen Kupfervergiftung sein würde. Indess gegen essigsaures Kupferoxyd zeigte sie sich wirkungslos, wenigstens bei verbundener Speiseröhre. Dagegen halten sie dieselbe doch für das beste Gegengift, wenn das Erbrechen nicht verhindert wird.

Aus der Anhäufung von Kupferoxyd in der Leber (bei den oben mitgetheilten Versuchen) konnte man vermuthen, dass gallensaures Kupferoxyd so wenig giftig sein würde, als öl- oder stearinsaures. Aber der Versuch bewies das Gegentheil; 0,25 Grm. Cu als glykocholsaures gegeben tödteten nach 5 Stunden.

Die Literatur weist allerdings bis jetzt keinen gut constatirten Fall der giftigen Einwirkung von fettsaurem Kupferoxyd auf den menschlichen Organismus nach; aus den obigen Versuchen erhellt aber die besonders giftige Eigenschaft des essigsauren, buttersauren und glykocholsauren Kupferoxyds.

Rücksichtlich der speciellen Daten über den Befund der Section nach erfolgtem Tod der Thiere verweisen wir auf das Original.

---

### 2) *Einige neue Farbstoffe.*

Nach A. H. Church und W. H. Perkin (*Chem. Gaz.* N. 323. p. 139) bewirkt Wasserstoff im *status nascens* in alkoholischen Lösungen von Binitrobenzol oder Nitranilin eine carmoisinrothe Färbung und es entsteht dabei eine Substanz, welche die Verf. *Nitrosophenylin* nennen. Sie ist unkrystallisirbar, nicht ohne Zersetzung flüchtig, schmilzt bei 100° C., löst sich in Alkohol mit orangerother Farbe und bildet dann eine Lösung, die im durchfallenden Licht völlig durchsichtig, im reflectirten flammig undurchsichtig

ist. Das Nitrosophenylin löst sich in Salzsäure mit intensiver Carmoisinfarbe, die sich durch Alkalien in Gelblichbraun umwandelt. Die Zusammensetzung desselben ist

$$C_{12}H_6N_2O_2$$

und die Bildung so erklärlich:

$$C_{12}\begin{matrix}H_4\\(NO_4)_2\end{matrix} \text{ und } 8H = C_{12}H_6N_2O_2 \text{ und } 6\dot{H}.$$

Die Verf. meinen, dass die Verbindung wie ein Anilin zu betrachten sei, in welchem 1H durch $NO_2$ ersetzt sei, also $C_{12}\begin{matrix}H_6\\NO_2\end{matrix}N$.

Auch die Binitroverbindungen des Toluols, Xylols, Cumols, Cymols und Naphthalins liefern ganz analoge färbende Substanzen. Die aus dem Naphthalin sich bildende lässt sich aus der alkoholischen Lösung in murexidglänzenden Krystallen gewinnen, sie besteht aus $C_{20}H_8N_2O_2 = C_{20}\begin{matrix}H_8\\NO_2\end{matrix}N$ und wird von den Verf. *Nitrosonaphthylin* genannt. Man erhält sie auch durch Einwirkung von $\ddot{\dot{N}}$ auf Naphthylamin oder von $\dot{K}\ddot{\dot{N}}$ auf salzsaures Naphthylamin.

$$C_{20}\begin{matrix}H_6\\(NO_4)_2\end{matrix} \text{ und } 8H = C_{20}H_8N_2O_2 \text{ und } 6\dot{H}$$

$$C_{20}H_9N \text{ und } \ddot{\dot{N}} = C_{20}H_8N_2O_2 \text{ und } \dot{H}$$

$$C_{20}H_9NHCl \text{ und } \dot{K}\ddot{\dot{N}} = C_{20}H_8N_2O_2, KCl \text{ und } 2\dot{H}.$$

---

### 3) *Maassanalytische Bestimmung des Chlors.*

Die von Levol vorgeschlagene Methode (s. d. Journ. LX, 384), bei Titrirungen von neutralen Chlormetallen durch Silberlösungen das Ende der Reaction schärfer bemerkbar zu machen, hat Dr. Mohr (Ann. d. Chem. und Pharm. XCVII, 335) dahin verbessert, dass er statt eines Zusatzes von phosphorsaurem Natron chromsaures Kali wählt. Er hatte nämlich bemerkt, dass von der titrirten Silberlösung bei Zusatz des Phosphats eine beträchtlich grössere Menge bis zum Eintritt des gelben Niederschlags erforderlich sei, als bei Anwendung des chromsauren Salzes, weil offenbar die Farbe des $\dot{A}g_3\ddot{\dot{P}}$ zu schwach ist, um

sogleich in dem Niederschlage des AgCl bemerkt zu werden. Dagegen sind nur Bruchtheile eines C. C. mehr als nach der Rechnung erforderlich, um die deutlich rothe Farbe des $\dot{A}g\ddot{C}r$ erscheinen zu lassen.

Directe Versuche mit abgestimmten Lösungen von Kochsalz, Chlorkalium und Salmiak einerseits und salpetersaurem Silberoxyd andererseits gaben sehr befriedigende Resultate.

---

### 4) *Einige Reactionen der Oxalsäure.*

So wie bekanntlich die Oxalsäure gewisse Chloride und salpetersaure Salze zerlegt, so wirkt sie auch auf mehrere andere Verbindungen zersetzend ein, wie J. W. Slater (*Chem. Gaz.* No. 323. p. 130) durch Versuche erprobt hat.

Sie zersetzt nämlich

1) Fluorcalcium unter Entwickelung von Fluorwasserstoff.
2) Phosphate des Eisens, Silbers, Zinks und Kupfers.
3) Arseniksaures Eisen, Silber und Kupfer.
4) Schwefeleisen und Schwefelmangan, dagegen nicht die Schwefelverbindungen des Zinks, Cadmiums, Urans, Kobalts, Quecksilbers und Kupfers.
5) Die chromsauren Salze von $\dot{Z}n$, $\ddot{B}i$, $\dot{B}a$, $\dot{H}g$ und $\dot{P}b$, die letztern vier bleiben als Oxalate unlöslich, das Zinnoxyd geht anfangs in Lösung, darnach aber scheidet es sich als $\dot{Z}n\ddot{C}$ aus, indem die Lösung oxalsaures Chromoxyd enthält. Ueberhaupt wird in allen diesen Fällen die frei gewordene Chromsäure sogleich namentlich beim Erwärmen zersetzt. $\dot{P}b\ddot{C}r$, scharf getrocknet, wird von der Oxalsäure kaum angegriffen.
6) Antimonchlorid wird durch concentrirte Oxalsäurelösung auch zerlegt, der Niederschlag ist frei von Chlor und durch siedendes Wasser nur sehr allmählich zersetzbar.

7) Aus fein gepulvertem Glas zieht Oxalsäure die Alkalien und den Kalk aus, Kieselsäure wird frei und scheint sich unter keinen Verhältnissen in der Oxalsäure zu lösen.

8) Eine Anzahl Mineralien verhalten sich eben so gegen Oxalsäure und es scheint die Zersetzung mancher Felsarten darauf zu beruhen, insofern die Flechten bekanntlich Oxalsäure enthalten.

Das oben unter 4 angeführte Verhalten könnte dazu dienen, um Eisen und Mangan von Zink und Kobalt zu trennen.

---

5) *Ueber das Paranussöl.*

Das Oel der bekannten Paranüsse (von *Bertholletia excelsa, Lecythodeen*), welches von Foel in grossen Mengen ausgepresst war, hat eine blassgelbe Farbe, ist geruchlos und erstarrt bei 0° vollständig zu einer talgartigen Masse (G. C. Caldwell, Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVIII, 120). Verseift man es mit Natronlauge und scheidet die fetten Säuren ab, so erhält man ein starres Fett, welches zum Theil in kaltem Alkohol löslich ist, während der ungelöste Theil nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol als *Stearinsäure* sich ausweist. Zur Controle für die Identität wurde die Aethyloxydverbindung dargestellt, welche den Schmelzpunkt 33,6—33,8° zeigte.

Aus den Mutterlaugen vom Umkrystallisiren der Stearinsäure wurde durch fractionirte Fällung mit essigsaurer Magnesia und schliesslich durch Ammoniak und Wasser palmitinsaure Magnesia erhalten und daraus die *Palmitinsäure* mit constantem Schmelzpunkt von 62°, deren Reinheit die Analyse bestätigte (74,82 p. C. C. 12,68 p. C. H.).

Die erste Portion, welche von der Fettmasse in kaltem Alkohol gelöst war, wurde nach Entfernung der durch essigsaure Magnesia und Ammoniak fällbaren fetten Säuren mit überschüssigem Bleioxyd versetzt, das rothgelbe Bleisalz mit Aether digerirt, die Lösung darin durch Salzsäure zersetzt und die Säure wieder an Bleioxyd gebunden. Das rothgelbe Bleisalz, aus ammoniakalischer Lösung aus-

geschieden, mehrmals mit Alkohol ausgekocht und im Vacuo getrocknet, war ein weisses Pulver geworden, welches bei 80° zu einer gelben zähen Masse schmolz und 29,56 p. C. Bleioxyd enthielt, also *ölsaures* Bleioxyd.

*Die Destillationsprodukte des Minerals von Torbanehill.*

In der Grafschaft Linlithgow (Schottland) kommt bei Torbanehill unweit Bathgate ein Fossil vor, welches zur Darstellung von Leuchtgas benutzt wird und bald für Steinkohle, bald für bituminösen Schiefer gehalten wird. Um die Natur desselben aufzuklären, hat A. Geuther (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVII, 277) die Destillationsprodukte untersucht.

Das Fossil brennt, ohne zu schmelzen, mit stark leuchtender russender Flamme, enthält $^1/_2$ p. C. Feuchtigkeit, 75,7 p. C. Kohlenstoff, 5,8 p. C. Wasserstoff und 0,3 p. C. Stickstoff, giebt an Kalilauge, Alkohol und Aether fast gar nichts ab und enthält an Asche nur Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd.

Destillirt man es, so geht bei 400—500° nur das hygroskopische Wasser über, später Wasser und ein farbloses flüchtiges Oel, endlich in schwacher Rothgluth ein schweres braunes Oel und bei starker Rothgluth ein gelber Dampf, der sich zu einem dunkelbraunen Oel verdichtet. Das Wasser reagirte alkalisch, das braune Oel neutral. Das Mineral lieferte, völlig abdestillirt, 43,2 p. C. flüssiges Destillat, 42,0 Rückstand, also 14,8 p. C. Gas. Letzteres enthält 57—74 Volumproc. durch Chlor verdichtbare Bestandtheile.

Das braune Oel zerfiel durch Destillation mit Wasser in einen mit dem Wasser übergehenden Antheil (I) und einen schwerer flüchtigen (II).

Der Antheil (I), mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit Kalilauge geschüttelt, fing bei 35—40° an zu sieden und bei 230° war fast Alles übergegangen. Was unter 140° überdestillirte, bestand nach dem Verf. aus Kohlenwasserstoffen von 0,7419—0,7543 spec. Gew., und

isomer mit dem ölbildenden Gas. Das Destillat von 140—230° ging beim Umdestilliren gröstentheils bei 205° über, hatte 0,7921 spec. Gew. und ebenfalls die mit dem ölbildenden Gas nahezu gleiche Zusammensetzung.

Der Rückstand (II) bestand vorwaltend aus Paraffin und gab ein an der Luft sich bräunendes Destillat, welches durch concentrirte Schwefelsäure ein farbloses Oel auf der Oberfläche abschied. Dieses bestand ebenfalls aus einem Kohlenwasserstoff $C_nH_n$, Siedepunkt 315°, spec. Gewicht 0,8167.

Die Schwefelsäure, womit die Destillationsprodukte behandelt waren, enthielt etwas einer flüchtigen Base vom Geruch des Picolins und leichter als Wasser, das Kali, welches zu gleichem Zweck gedient hatte, enthielt etwas Phenylhydrat.

Aus den Versuchen zieht der Verf. den Schluss, dass das Fossil ein bituminöser Schiefer, keine Steinkohle sei, sonst hätte man Benzin und Naphthalin erhalten müssen.

---

### 7) *Ueber Bromtitan.*

Um die von Kopp hervorgehobene Thatsache zu prüfen, dass die Siedepunkte entsprechender Chlor- und Brom-Verbindungen sich um 32° C. für je ein Aequiv. Brom, welches an die Stelle von 1 Aequ. Chlor tritt, unterscheiden, hat A. W. Hofmann Herrn F. B. Duppa veranlasst, Untersuchungen über Chlor- und Bromtitan zu machen (*Chem. Gaz.* No. 323. p. 138). Bekanntlich hat schon Kopp aus dem Siedepunkt des Chlorsiliciums den Schluss auf die atomistische Zusammensetzung desselben und der Kieselsäure gemacht, dass sie aus $SiCl_3$ und $\ddot{S}i$ bestehen, und dasselbe würde man auf die Verbindungen des Titans anwenden können, wenn sich in der That dieselbe Regelmässigkeit im Unterschied der Siedepunkte herausstellte.

Für das Bromtitan hat sich dies vorläufig bestätigt. Duppa erhielt beim Glühen eines Gemenges von Titansäure und Kohle in Bromgas ein braunes Destillat, welches über Quecksilber rectificirt, als eine bernsteingelbe Flüs-

sigkeit überging und dann schön krystallinisch erstarrte. Diese Verbindung ist sehr leicht durch feuchte Luft zersetzbar, hat 2,6 spec. Gew., schmilzt bei 39° und siedet bei 230° C. Die Analyse wies aus, dass es reine Substanz war.

Da nun der Siedepunkt des Chlortitans nach Dumas und Duppa = 135° ist, so unterscheiden sich beide Verbindungen durch 95°, d. h. um $3.31^2/_3$, also ganz nahe um so viel, als sich Chlor- und Brom-Silicium von einander unterscheiden.

Daraus würde aber auch folgen, dass die beiden Verbindungen des Titans je 3 Aequ. Haloid enthalten, dass sie also den Siliciumverbindungen analog zusammengesetzt sind, dass also auch die Titansäure, der Kieselsäure analog, aus 1 At. Metall und 3 At. Sauerstoff bestehe.

Dann muss das Atomgewicht des Titans aus 24,29 (H = 1) in 36,39 umgeändert werden und consequenter Weise die übrigen Verbindungen des Titans ebenfalls, wie es nachstehende Uebersicht zeigt.

| Alte Bezeichnung. | | Neue Bezeichnung. |
|---|---|---|
| Ti = 24,29 | | Ti = 36,39 |
| $\dot{Ti}$ | Titanoxydul | $\dddot{Ti}$ |
| $\ddot{Ti}$ | Titansesquioxydul | $Ti_4O_9 = \dddot{Ti}\ddot{Ti}_2$ |
| $\ddot{Ti}$ | Titansäure | $\ddot{Ti}$ |
| $TiCl_2$ | Titanchlorid | $TiCl_3$ |
| $TiBr_2$ | Titanbromid | $TiBr_3$ |

Es versteht sich von selbst, dass noch weitere Untersuchungen angestellt werden müssen, ehe das Aequivalent des Titans blos auf Grund der Siedepunktsdifferenzen von Chlor- und Bromtitan geändert wird. Aber diese letztern geben sicherlich Aufforderungen genug zu solchen Untersuchungen.

8) *Quantitative Bestimmung des Wismuths und Trennung desselben von Blei, Baryt und Cadmium.*

Die Bestimmung des Wismuths lässt sich nach W. Pearson (Philos. Magaz. XI, No. 71. p. 204) sowohl nach dem Gewicht als auch voluminometrisch ausführen vermittelst des zweifach-chromsauren Kalis. Der Verf. hat sich nämlich davon überzeugt, dass das chromsaure Salz, welches niederfällt, wenn zweifach-chromsaures Kali zu der schwach sauren Lösung eines Wismuthsalzes gesetzt wird, stets von der Zusammensetzung $\ddot{B}i\ddot{C}r$ und nahezu unlöslich in verdünnter Salpetersäure, Essigsäure, Wasser und Kali sei. Durch zweifach-chromsaures Kali werden aber auch die Bleioxyd- und Barytsalze gefällt, keine andern Metallsalze. Indessen kann man diese von gleichzeitig vorhandenem chromsauren Wismuthoxyd trennen, indem man entweder mit verdünnter Salpetersäure aus dem Niederschlag die chromsaure Baryterde auszieht, oder sie vor der Fällung mit chromsaurem Kali durch Schwefelsäure aus der Lösung sammt dem Bleioxyd entfernt, oder die etwas stark mit Salpetersäure angesäuerte Lösung der drei Salze mit chromsauren Kali fällt, wobei die chromsaure Baryterde in Lösung bleibt. Die unlöslichen chromsauren Salze des Blei- und Wismuthoxyds behandelt man mit Kalilösung von 1,33 spec. Gew., worin sich das Bleisalz leicht löst, während das Wismuthsalz ungelöst bleibt.

Eine genaue Trennung des Bleis vom Wismuth gelingt auch vermittelst Oxalsäure. Wenn man ein Wismuthsalz mit Ueberschuss von Oxalsäure erhitzt, so löst sich dasselbe leicht auf, während ein ebenso behandeltes Bleisalz unlösliches oxalsaures Blei giebt.

Die sonst etwas schwierige Scheidung des Wismuths vom Cadmium gelingt nach dem Verf. sehr genau durch Fällung mit zweifach-chromsaurem Kali, wobei alles Cadmium in Lösung bleibt.

Das chromsaure Wismuthoxyd wird, um es dem Gewicht nach zu bestimmen, entweder auf gewogenem Filter oder auch nach Verbrennung des Filters im Tiegel ge-

wogen. 1,491 Gr. chromsaures Wismuth entsprechen 1 Gr. Wismuth.

Um Wismuth titrirend zu bestimmen, bereitet man sich eine Lösung zweifach-chromsauren Kalis, wovon 7,135 Theile 1 Th. Wismuth entsprechen. Dies sind die Verhältnisse, welche der Verf. durch eine Reihe directer Versuche festgestellt hat. Es ist begreiflich, dass man sich die Lösung angemessen verdünnt und damit die heiss zu erhaltende Lösung des Wismuthsalzes fällt. Sobald erst mehre Tropfen des chromsauren Salzes zugesetzt sind, ballt sich der gelbe Niederschlag gut zusammen und setzt sich schnell zu Boden. Ist die Fällung vollständig, so erkennt man dies sogleich an der Gelbfärbung der vorher farblosen Flüssigkeit. Um indess sicher zu gehen, macht man nach der ersten Probe noch eine zweite Probe, in welcher dieselbe Anzahl vorher gebrauchter C. C. Chromlösung mit einer titrirten Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd geprüft werden.

Enthält die Lösung des Wismuthsalzes zugleich die Lösung eines gefärbten Metallsalzes, dann ist die Titrirmethode durch $\dot{K}\ddot{C}r_2$ etwas unsicher und man muss, wenn die Probe sich ihrem Ende nähert, von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Lösung herausnehmen und ihn auf eine Porzellanplatte träufeln, auf welche zuvor die Lösung eines Wismuthsalzes getröpfelt ist.

Die Reaction, auf welche sich die erwähnte Titrirmethode gründet, erläutert der Verf. so: $\ddot{B}i_2\dot{\ddot{N}}$ und $\dot{K}\ddot{C}r_2 = 2\ddot{B}i\ddot{C}r, \dot{K}\dot{\ddot{N}}$ und $\dot{\ddot{N}}$.

Die als Belege für die Genauigkeit der Methode angeführten Beispiele geben eine überraschend grosse Schärfe zu erkennen.

# XLV.

# Verbindungen des Cyans mit den Metallen der alkalischen Erden.

Von

Dr. C. Schulz.

Die Verbindungen des Cyans mit Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium können erhalten werden, indem man die wässrige Lösung ihrer Oxyde mit Cyanwasserstoffsäure sättigt; doch kann man dabei nicht vermeiden, dass nicht das eine oder das andere vorwalte, so dass die Flüssigkeit zu viel Cyanwasserstoffsäure oder zu viel vom aufgelösten Oxyde enthält. Rein bekommt man dagegen diese Cyanüre, indem man die entsprechenden Ferrocyanüre bei Ausschluss der Luft einer genügend hohen Temperatur aussetzt, wobei nur Cyaneisen zersetzt wird. Beim Behandeln der Schmelze mit Wasser bleibt das Eisencarburet zurück, während das entsprechende Cyanür in Lösung geht.

Die Cyanüre der Metalle der alkalischen Erden sind nur im wässrigen Zustande bekannt. Diese Lösungen reagiren schwach alkalisch und werden durch die Kohlensäure der Luft sehr bald zersetzt, indem sich unter Cyanwasserstoffsäure-Entwicklung kohlensaure Salze niederschlagen. Wasserstoffsäuren und auch verdünnte Sauerstoffsäuren zersetzen sie ebenfalls sehr leicht.

Wenn man die Auflösungen von 2 Theilen Ferrocyankalium und 1 Theil Chlorbarium heiss mit einander vermischt und dann erkalten lässt, so scheiden sich je nach der Concentration der Flüssigkeit kleine gelbe Krystalle aus oder es entsteht ein krystallinischer Niederschlag, welchen man früher für Bariumeisencyanür hielt, von welchem aber Duflos und Mosander gezeigt haben, dass er eine Verbindung von Kaliumeisencyanür mit Bariumeisencyanür und zwar nach der Formel $2KCy,FeCy + 2BaCy,FCy + 6HO$ zusammengesetzt sei. Dieses Salz diente

mir als Material zur Darstellung von reinem Cyanbarium. Dasselbe wurde, um es wasserfrei zu erhalten, längere Zeit bei 100° erhitzt, und dann in einem kleinen, wohlbedeckten Tiegel bei Ausschluss der Luft einer gelinden Rothglühhitze ausgesetzt. Nach dem Erkalten des Tiegels zeigte sich beim Zerschlagen im Innern desselben ein geschmolzener, schwarzer Rückstand, der sehr bald nach Blausäure roch. Dieser Rückstand wurde gepulvert und in einem verschlossenen Gefässe mit Wasser behandelt, worin er sich unter Ausscheidung von Eisencarburet leicht löste. Die Lösung konnte ohne Zersetzung nicht filtrirt, wohl aber von dem ausgeschiedenen Eisencarburet, das sich gut absetzte, durch Decantiren gereinigt werden.

Verdünnte Schwefelsäure entwickelte mit der Lösung Cyanwasserstoffsäure, wobei schwefelsaurer Baryt sich unlöslich abschied. In der davon abfiltrirten Flüssigkeit blieb nach dem Verdampfen derselben schwefelsaures Kali zurück. Es waren also Cyankalium und Cyanbarium in der Lösung vorhanden.

Die noch vorhandene Lösung wurde in einem Kolben, der mit einem zweischenklichen Gasleitungsrohre versehen war, wovon der eine Schenkel in Wasser tauchte, zum Kochen gebracht. Dabei fing die Flüssigkeit stark zu schäumen an, das entweichende Gas wurde von dem vorgeschlagenen Wasser stark absorbirt und gab sich als Ammoniak zu erkennen. Die Flüssigkeit wurde bis auf ohngefähr $^1/_3$ des Volumens eingedampft, wobei die Entwicklung von Ammoniak nur noch sehr schwach war. Beim Erkalten hatten sich in der Flüssigkeit kleine, wasserhelle, säulenförmige Krystalle gebildet, welche von der Flüssigkeit getrennt und an die Luft gebracht, sogleich mit einem weissen Pulver von kohlensaurem Baryt sich belegten und nach Blausäure rochen.

In Wasser waren die Krystalle ziemlich schwierig löslich. Die Lösung gab mit verdünnter Schwefelsäure Entwicklung von Cyanwasserstoffsäure, in der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit war kein feuerbeständiger Körper mehr vorhanden; das Salz war also reines *Cyan*barium.

Wie oben erwähnt, war dasselbe in Wasser ziemlich schwierig löslich, leichter dagegen, wenn zugleich Cyankalium vorhanden war. Auch der Rückstand von der Schmelze des Kalium-Bariumeisencyanürs war in Wasser ziemlich leicht löslich. Vielleicht rührt diese Löslichkeit in Cyankalium von der Bildung eines Doppelsalzes: Kalium-Bariumcyanürs her.

Die Lösung der Krystalle von Cyanbarium konnte bei Ausschluss der Luft z. B. in einer Retorte oder in einem Kolben, der mit einem Gasleitungsrohre versehen war, gekocht werden, ohne dass eine Veränderung eintrat. Geschah hingegen das Kochen bei Luftzutritt, so entstand kohlensaurer Baryt unter Cyanwasserstoffsäureentwicklung. In der von den Cyanbarium-Krystallen abgegossenen Flüssigkeit musste ausserdem, neben unzersetztem Cyankalium und aufgelöstem Cyanbarium noch ameisensaures Kali vorhanden sein; da das Cyankalium beim Kochen seiner wässrigen Lösung in Ammoniak und ameisensaures Kali zerfällt.

Das entsprechende Doppelsalz: Kalium-Strontiumeisencyanür ist nicht bekannt. Selbst in concentrirter Auflösung der Strontianerde-Salze bewirkt eine Lösung von Ferrocyankalium keine Fällung, so dass man nach diesem Verhalten Strontianerde-Salze von denen des Baryts, Kalks und der Magnesia unterscheidet.

Strontiumeisencyanür, auf die Weise bereitet, dass Berlinerblau mit Strontianwasser gekocht wurde, die gelbe Lösung zur Krystallisation verdampft und die erhaltenen Krystalle bei 100° entwässert wurden, lieferte nach dem Glühen bei Ausschluss der Luft Cyanstrontium und Eisencarburet, von welchen ersteres durch Wasser ausgezogen werden konnte. Die Lösung wurde durch die Kohlensäure der Luft rasch zersetzt, so dass sie ohne Zersetzung nicht filtrirt werden konnte. Als dieselbe, vorher von Eisencarburet decantirt, in einer Retorte eingekocht wurde, erhielt ich Krystalle, welche denen des Cyanbariums völlig gleichen, sich an der Luft aber auch rasch zersetzten.

Das entsprechende Doppelsalz Kaliumcalciumeisencyanür wurde erhalten beim Vermischen concentrirter Lö-

sungen von Chlorcalcium und Kaliumeisencyanür. Als dasselbe genau wie die entsprechende Barium-Verbindung behandelt wurde, erhielt ich kleine wasserhelle Krystalle von Cyancalcium, welche Würfel darstellten, und sich, an die Luft gebracht, leicht zersetzten. Diese Zersetzung durch die Kohlensäure der Luft schien indessen nicht so rasch vor sich zu gehen, wie bei dem Cyanbarium. Sonst verhielten sich die Krystalle von Cyancalcium denen von Cyanbarium völlig analog.

Das Kalium-Magnesiumeisencyanür wurde als gelblichweisser Niederschlag erhalten beim Vermischen concentrirter Lösungen von schwefelsaurer Magnesia und Kaliumeisencyanür. Als dieses Doppelsalz wie die entsprechenden Barium- und Calcium-Verbindungen behandelt wurde, erhielt ich Krystalle von Cyanmagnesium, welche denen von Cyancalcium sehr ähnlich waren, sich aber auch an der Luft rasch zersetzten; indessen doch weniger leicht als die Calcium-Verbindung, so dass das Cyanmagnesium von dieser Gruppe als die beständigste Verbindung betrachtet werden kann. Immerhin ist sie aber doch so leicht zersetzbar, dass man sie in fester Form nicht aufbewahren kann.

**Doppelsalze von Kupfereisencyanür mit Kalium-, Natrium- und Ammoniumeisencyanür.**

*A. Kalium-Salz.*

Nach Mosander erhält man ein Salz nach der Formel $2CuCy,FeCy + 2KCy,FeCy$, ein Doppelsalz von Kupfereisencyanür mit Kaliumeisencyanür, wenn die Auflösung eines Kupferoxyd-Salzes in kleinen Antheilen und unter Umrühren zu aufgelösten Ferrocyankalium gemischt wird. Der anfangs braune Niederschlag wird nach einigen Augenblicken roth und stellt dann die obige Verbindung dar.

Da ich die Absicht hatte, die dieser Verbindung entsprechende Kupfercyanür-Verbindung darzustellen, so behandelte ich den rothbraunen Niederschlag, welchen Blutlaugensalzlösung in Kupferoxydsalzen hervorbringt, das Kupfereisencyanür ($2CuCy,FeCy$ mit einer Lösung von

ankalium, welche durch Mischen von Cyanwasserstoff-
ure mit wässerigem Kali dargestellt war. Beim Erwär-
en dieser Flüssigkeit wurde unter starker Entwicklung
n Cyan-Gas eine hellgelbe Lösung erhalten, aus welcher
h schon während des Filtrirens auf dem Filter ein tief-
ther Niederschlag ausschied. Die Ausscheidung dieses
iederschlages wurde abgewartet und dann noch einmal
trirt. Aus der nunmehr nur noch schwach gelblich ge-
rbten Flüssigkeit schieden sich nach längerer Zeit kleine
nkelbraunrothe Krystalle aus.

Dieselben bestehen, unter dem Mikroskop betrachtet,
s quadratischen Prismen, erscheinen unter der Flüssig-
it heller, wobei sie sehr fest an der Glaswand adhäriren
d sind schwierig gross zu erhalten. Aus einer Lösung,
lche ohngefähr 10 Wochen sich selbst überlassen war,
tten sich nur ungefähr liniengrosse, sehr glänzende und
f braunrothe Krystalle gebildet.

Bei Ueberschuss von Cyankalium erhielt man den
unrothen Niederschlag, der oben erwähnt wurde, nicht.
tzt man daher gleich etwas Cyankalium im Ueberschuss
nzu, so erhält man nur eine Lösung der fraglichen
rystalle.

Wurde die Lösung sogleich eingedampft, so wurden
ine Krystalle der erwähnten Verbindung erhalten, son-
rn es krystallisirte Blutlaugensalz gemengt mit Kalium-
pfercyanür heraus. Eine wesentliche Bedingung zur Er-
ngung dieser Krystalle ist also, dass man die Lösung,
nn sie nicht zu verdünnt, längere Zeit sich selbst über-
st.

Bei 100° verlieren die Krystalle ihr Wasser und wer-
n schwarz. In Wasser, Alkohol und Aether sind sie un-
slich, lösen sich dahingegen in Cyankalium-Lösung auf.
ochendes Wasser löst sie sehr wenig, indem ein Theil
h damit zersetzt und Ferrocyankalium entsteht.

Säuren zersetzen die Verbindung theilweise unter
usscheidung von weissem Kupfercyanür-Eisencyanür
($Cu_2Cy + 2FeCy$) das an der Luft sogleich braunroth wurde
nd demnach in die Kupfercyanid-Verbindung (2CuCy, FeCy)
berging.

Wässriges Kali bewirkt Ausscheidung von Kupferoxydul, während Ferrocyankalium in Lösung geht.

Aus dem Verhalten gegen Säuren und Kali geht also hervor, dass dieser Körper eine Verbindung von Kupfercyanür-Eisencyanür mit Kaliumeisencyanid ist, was auch die nachfolgende Analyse bestätigt hat.

Die Bildung dieses Doppelsalzes lässt sich durch folgende Formel veranschaulichen:

$$2(2CuCy, FeCy) + 2KCy \text{ geben:}$$
$$= (Cu_2Cy, FeCy + 2KCyFeCy) + 2Cy \text{ welche entweichen.}$$

Da dieser Körper zu den Cyan-Verbindungen zu rechnen ist, welche durch einfaches Glühen, sowie durch concentrirte Säuren nicht vollständig zersetzt werden, so habe ich bei dieser und den folgenden Analysen die Methode von Bolley befolgt; welcher dergleichen Verbindungen mit einem Ueberschuss von schwefelsauren Ammoniak und etwas salpetersauren Ammoniak mengt und bis zur Verjagung der entweichenden Gase erhitzt. Saures schwefelsaures Ammoniak zersetzte die Verbindung für sich nur schwierig und langsam und erforderte einen grossen Ueberschuss. Salpetersaures Kali konnte nicht angewendet werden, indem auch der Alkali-Gehalt bestimmt werden musste.

Der Wassergehalt wurde durch Erhitzen bei 100° im Luftbade bestimmt, wobei die Krystalle vollkommen wasserfrei wurden. Zur Bestimmung des Eisens, Kupfers und des Kaliums diente dieselbe Menge von Substanz, aus welcher bereits bei 200° das Wasser bestimmt war. Dieselbe wurde in demselben Tiegel mit ohngefähr 3 Theilen schwefelsaurem Ammoniak und 1 Theil salpetersaurem Ammoniak mit Hülfe eines Platindrahtes gemengt und alsdann anfangs sehr gelinde, zuletzt stärker über der Spirituslampe erhitzt, bis die Masse ruhig floss und keine Entwicklung von Gasen mehr wahrzunehmen war.

Die rückständige Masse löste sich leicht in verdünnter Salpetersäure auf, aus welcher Lösung nach dem Verdampfen der überschüssigen Salpetersäure durch Schwefelwasserstoff Schwefelkupfer gefällt wurde. Das erhaltene *Schwefelkupfer* wurde mit schwefelwasserstoffhaltigem

.sser ausgesüsst, hierauf getrocknet und sammt dem ter in einem Porcellantiegel geglüht. Die geglühte .sse wurde in Salpetersäure gelöst und aus dieser Lö- ıg nach dem Verdampfen der überschüssigen Salpeter- ıre durch Kalilauge in der Siedhitze Kupferoxyd fällt.

Aus der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit, elche durch Erhitzen vom Schwefelwasserstoff befreit und it Salpetersäure oxydirt war, wurde durch Ammoniak s Eisenoxyd gefällt. Dasselbe wurde auf einem kleinen ilter gesammelt, getrocknet und geglüht, das Filter für ch verbrannt.

Die vom Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur rockne gebracht und zur Entfernung der Ammoniak-Salze einem Platintiegel geglüht, hierauf mit concentrirter hwefelsäure vermischt, nochmals abgedampft, bis zur Ent- nung der überschüssigen Schwefelsäure geglüht und s rückständige schwefelsaure Kali gewogen.

Das Cyan wurde aus dem Verluste bestimmt.

Von jeder Substanz habe ich zwei Analysen vorge- mmen.

*a) Wasserbestimmung.*

| | | I. Grm. | II. Grm. |
|---|---|---|---|
| Angewandte Substanz wog | | 0,7650 | 0,6895 |
| nach dem Trocknen bei 100° | = | 0,7185 | 0,6475 |
| Also Wasser | = | 0,0465 | 0,0420 |
| oder in Procenten | = | 5,95 | 6,04 |

*b) Kupfer-Bestimmung.*

| | | I. Grm. | II. Grm. |
|---|---|---|---|
| s wurden gefunden Kupferoxyd | = | 0,2720 | 0,2450 |
| lese entsprechen Kupfer | = | 0,2171 | 0,1956 |
| in Procenten | = | 28,38 | 28,36 |

*c) Eisen-Bestimmung.*

| | | I. Grm. | II. Grm. |
|---|---|---|---|
| Es wurden gefunden Eisenoxyd | = | 0,1375 | 0,1224 |
| welche entsprechen Eisen | = | 0,0963 | 0,087 |
| in Procenten | = | 12,58 | 12,43 |

*d) Kalium-Bestimmung.*

| | | I. Grm. | II. Grm. |
|---|---|---|---|
| Es wurden gefunden schwefelsaures Kali | = | 0,2465 | 0,2249 |
| diese entsprechen Kalium | = | 0,1106 | 0,0993 |
| in Procenten | = | 14,45 | 14,42 |

Das Cyan wurde, wie schon erwähnt, aus dem Verluste bestimmt.

Demnach war die procentische Zusammensetzung dieses Körpers nach der Analyse:

| | | |
|---|---|---|
| Kupfer | 28,38 | 28,36 |
| Eisen | 12,58 | 12,43 |
| Kalium | 14,45 | 14,42 |
| Cyan | 38,64 | 38,70 |
| Wasser | 5,95 | 6,09 |
| | 100,00 | 100,00 |

Dividirt man diese Zahlen durch die entsprechenden Aequivalente, so erhält man das Verhältniss:

$$Cu_4Fe_2Cy_6K_2(HO)_3$$

daraus lässt sich die Formel aufstellen:

$$2Cu_2Cy, FeCy + 2KCy, FeCy + 3HO.$$

Die nach dieser Formel berechnete procentische Zusammensetzung beträgt:

| | |
|---|---|
| Kupfer | 28,76 |
| Eisen | 12,58 |
| Kalium | 17,53 |
| Cyan | 35,06 |
| Wasser | 6,07 |
| | 100,00 |

Es war oben die Rede von einem tiefrothen Niederschlage, welcher sich besonders bildet, wenn bei der Behandlung von Kupfereisencyanür mit Cyankalium ersteres im Ueberschusse vorhanden ist. Ich stellte mir auf diese Weise eine grössere Menge dieses Niederschlages dar. Gegen Reagentien verhält er sich folgendermaassen:

Säuren zersetzen ihn theilweise unter Bildung von Kupfereisencyanür. Kalilauge scheidet Kupferoxydhydrat aus.

Cyankalium löst ihn unter Cyangas-Entwicklung zu einer gelbgefärbten Flüssigkeit, aus welcher sich nach längerer Zeit Krystalle der Verbindung $2Cu_2Cy, FeCy + 2KCy, FeCy$ absetzten.

Durch Erhitzen an und für sich fand nur theilweise rsetzung statt; vollständig wurde diese hingegen durch hmelzen des Körpers mit einem Gemenge von schwe-saurem und salpetersaurem Ammoniak erreicht.

Bei 100° verlor der Körper sein Wasser und färbte ı dunkler. Es war wohl keinem Zweifel unterworfen, s dieser Körper die entsprechende Kupfercyanidverbin-ıg sein müsste, die Mosander zuerst darstellte und en ich oben erwähnt habe. Die Analysen, welche ich i dem Körper ausgeführt habe, haben dies bestätigt. erhaltenen Resultate sind folgende:

*a) Wasser-Bestimmung.*

| | I. Grm. | II. Grm. |
|---|---|---|
| Angewendete Substanz wog | 0,6565 | 0,455 |
| Nach dem Trocknen bei 100° = | 0,6248 | 0,433 |
| Gewichtsverlust = | 0,0317 | 0,022 |
| entspricht | 4,82 p.C. | 4,83 p.C. |

*b) Kupfer-Bestimmung.*

| | I. Grm. | II. Grm. |
|---|---|---|
| Es wurden erhalten Kupferoxyd = | 0,1411 | 0,0978 |
| Diese enthalten Kupfer = | 0,1126 | 0,0781 |
| oder = | 17,15 p.C. | 17,16 p.C. |

*c) Eisen-Bestimmung.*

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Es wurden erhalten Eisenoxyd = | 0,1407 | 0,0962 |
| welche entsprechen Eisen = | 0,0985 | 0,0674 |
| in Procenten | 15,01 | 14,87 |

*d) Kalium-Bestimmung.*

| | | |
|---|---|---|
| ı wurden erhalten schwefels. Kali = | 0,3067 | 0,2155 |
| ese enthalten Kalium = | 0,1374 | 0,0966 |
| oder | 20,94 p.C. | 21,23 p.C. |

Der Cyangehalt wurde aus dem Verluste bestimmt. procentische Zusammensetzung, aus den Analysen nommen, war also:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Kupfer | 17,15 | 17,16 |
| Eisen | 15,01 | 14,87 |
| Kalium | 20,94 | 21,23 |
| Cyan | 42,08 | 41,91 |
| Wasser | 4,82 | 4,83 |
| | 100,00 | 100,00 |

Diese Procente, durch die entsprechenden Aequivalente dividirt, ergeben die Verhältnisse:

$$Cu, Fe, Ka, Cy_3, HO,$$

woraus sich die folgende Formel aufstellen lässt:

$$2CuCy, FeCy + 2KCy, FeCy + 2HO.$$

Behandelt man diese Verbindung mit wenig Cyankalium, so geht dieselbe beim Erwärmen in Lösung; beim Erkalten scheidet sich jedoch ein Theil unverändert wieder aus. Mit überschüssigem Cyankalium behandelt, erhält man, wie schon oben bemerkt, eine Lösung der Kupfercyanür-Verbindung unter Entwicklung von Cyangas.

Wenn man in ein Gemisch von Cyankalium und Ferrocyankalium allmählich Kupfervitriollösung eintröpfelt, so löst sich der Anfangs entstehende Niederschlag (nämlich 2CuCy, FeCy + 2KCy, FeCy) beim Erwärmen in dem überschüssig vorhandenen Cyankalium wieder auf. Beim Erkalten schied sich, wenn es noch an Cyankalium fehlte, ein Theil der Kupfercyanid-Verbindung wieder aus. War hingegen Cyankalium in genügender Menge vorhanden, so bildete sich nur eine Lösung der Kupfercyanür-Verbindung und diese gab, längere Zeit sich selbst überlassen, Krystalle dieses Salzes. Die Gegenwart von schwefelsaurem Kali, welches dabei gebildet wurde, schien keinen Einfluss auf die Entstehung dieses Körpers auszuüben, und da dieses Salz rascher zum Ziele führte, indem dadurch das lästige Auswaschen des Kupfereisencyanürs ganz umgangen wurde, so habe ich später diesen Weg zur Erlangung der rothbraunen Krystalle eingeschlagen.

Ich habe oben angeführt, dass bei der Behandlung von Kupfereisencyanür mit Cyankalium unter Cyangas-Entwicklung eine gelbe Lösung entsteht. Als ich mir auf diese Weise öfter die Kupfercyanür-Verbindung darstellte, bekam ich je nach Umständen eine von Roth bis ins

Purpurfarbene spielende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen unter Cyangas-Entwicklung wieder gelb wurde. Ich werde auf die Ursache dieser Färbung bei der folgenden Verbindung, dem Natrium-Salze, wieder zurückkommen.

---

*B. Natrium-Salz.*

Kupfereisencyanür verhält sich gegen Cyannatrium ganz ähnlich wie gegen Cyankalium. Auch hier wurden zwei verschiedene Salze erhalten, nämlich:

$$2Cu_2Cy, FeCy + 2NaCy, FeCy \text{ und}$$
$$2CuCy, FeCy + 2NaCy, FeCy.$$

Beide Salze haben im Aeussern grosse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Kalium-Salzen und zeigen auch gegen Reagentien ein analoges Verhalten.

In Wasser, Alkohol und Aether sind dieselben unlöslich. Beim Kochen mit Wasser werden sie, wie die Kalium-Verbindungen, etwas zersetzt, indem sich Ferrocyannatrium zum Theil auflöst.

Säuren zersetzen die Kupfercyanür-Verbindung unter Bildung von weissem Kupfercyanür-Eisencyanür, das an der Luft sogleich in die Kupfercyanid-Verbindung übergeht; die Kupfercyanid-Verbindung unter Bildung von Kupfercyanid-Eisencyanür.

Wässriges Kali bildete mit der Kupfercyanür-Verbindung Kupferoxydul, mit der Kupfercyanid-Verbindung Kupferoxydhydrat, während in beiden Fällen Kalium- und Natriumeisencyanür in Lösung überging.

Die Kupfercyanid-Verbindung war in Krystallen schwieriger zu erhalten, als die entsprechende Kalium-Verbindung, da sie in Cyannatrium sehr leicht löslich ist. Sie stellte kleine rubinrothe Krystalle dar, welche sich, unter dem Mikroskop betrachtet, als kleine, kurze Prismen erwiesen. Bei 100° verloren diese ihr Wasser und wurden schwarz. Dass sie sich in ihrem Verhalten gegen Reagentien der Kalium-Verbindung völlig analog zeigten, ist schon oben angeführt.

Da bei der Fällung von Kupferoxydsalz-Lösung mit Kaliumeisencyanür immer etwas von dem letzteren mit in den Niederschlag einging, das selbst beim sorgfältigsten Aussüssen nicht fortgeschafft werden konnte, so dass die Natrium-Verbindung möglicherweise mit der Kalium-Verbindung verunreinigt wurde, so bereitete ich mir Natriumeisencyanür durch Kochen von Berlinerblau (welches aus dem Rückstande einer Blausäurebereitung durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten war) mit Natronlauge und fällte mit dieser Lösung eine Kupfervitriol-Lösung aus. Der etwas ausgewaschene Niederschlag wurde hierauf mit Cyannatrium-Lösung behandelt, welche auf die Weise bereitet war, dass ich Blausäure mit Kalkhydrat sättigte und die filtrirte Lösung von Cyancalcium mit kohlensaurem Natron zerlegte.

War nicht genug Cyannatrium in der Lösung vorhanden, so entstand, wie bei der Kalium-Verbindung, etwas von der Kupfercyanid-Verbindung, welche erst auf Zusatz von mehr Cyannatrium unter Entwicklung von Cyangas in die Kupfercyanür-Verbindung überging.

Die Analysen der beiden Natriumkupfereisencyanüre habe ich genau wie die entsprechenden Kalium-Verbindungen ausgeführt. Die Resultate waren folgende:

### 1. Die Kupfercyanür-Verbindung.

*a) Wasserbestimmung.*

| | I. Grm. | II. Grm. |
|---|---|---|
| Angewendete Substanz wog | 0,4385 | 0,568 |
| Nach dem Trocknen bei 100° = | 0,4011 | 0,5185 |
| Der Gewichtsverlust beträgt = | 0,0374 | 0,0495 |
| und giebt Wasser | 8,53 p.C. | 8,71 p.C. |

*b) Kupfer-Bestimmung.*

| | Grm. | Grm. |
|---|---|---|
| Es wurden erhalten Kupferoxyd = | 0,1662 | 0,2156 |
| Diese entsprechen Kupfer = | 0,1327 | 0,1721 |
| oder = | 30,25 p.C. | 30,36 p.C. |

*c) Eisen-Bestimmung.*

| | Grm. | Grm. |
|---|---|---|
| Es wurden erhalten Eisenoxyd | = 0,083 | 0,1078 |
| Diese entsprechen Eisen | = 0,058 | 0,0753 |
| oder | = 13,26 p.C. | 13,25 p.C. |

*d) Natrium-Bestimmung.*

| | Grm. | Grm. |
|---|---|---|
| s wurden erhalten schwefels. Natron | = 0,146 | 0,1883 |
| elche entsprechen Natrium | = 0,0506 | 0,0773 |
| oder | = 11,54 p.C. | 12,03 p.C. |

Das Cyan wurde aus dem Verluste bestimmt.

Das Ergebniss der Analyse war also:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Kupfer | 30,25 | 30,26 |
| Eisen | 13,26 | 13,25 |
| Natrium | 11,54 | 12,03 |
| Cyan | 36,42 | 35,75 |
| Wasser | 8,53 | 8,71 |
| | 100,00 | 100,00 |

Daraus lässt sich folgende Formel berechnen:

$$2Cu_2Cy, FeCy + 2NaCy, FeCy + 4HO.$$

Die nach dieser Formel berechnete procentische Zusammensetzung beträgt:

| | |
|---|---|
| Kupfer | 30,33 |
| Eisen | 13,27 |
| Natrium | 10,90 |
| Cyan | 36,97 |
| Wasser | 8,53 |
| | 100,00 |

## 2. Die Kupfercyanid-Verbindung.

*a) Wasser-Bestimmung.*

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Angewendete Substanz wog | 0,478 | 0,3563 |
| Nach dem Trocknen bei 100° | 0,4412 | 0,3273 |
| Also Wasser | = 0,0368 | 0,0290 |
| oder | 7,69 p.C. | 8,14 p.C. |

*b) Kupfer-Bestimmung.*

| | | |
|---|---|---|
| Gefunden: Kupferoxyd | = 0,1125 | 0,0818 |
| Daraus berechnet Kupfer | = 0,0898 | 0,065 |
| oder | = 18,78 p. C. | 18,25 p. C. |

*c) Eisen-Bestimmung.*

| | | |
|---|---|---|
| Gefunden: Eisenoxyd | = 0,1090 | 0,0826 |
| Daraus berechnet Eisen | = 0,0763 | 0,0578 |
| oder | = 15,97 p. C. | 16,23 p. C. |

*d) Natrium-Bestimmung.*

| | | |
|---|---|---|
| Gefunden: schwefels. Natron | = 0,2055 | 0,1445 |
| Daraus berechnet Natrium | = 0,0668 | 0,0468 |
| oder | = 13,98 p. C. | 13,14 p. C. |

Die procentische Zusammensetzung war also, nachde das Cyan aus dem Verluste bestimmt war, nach den beid angeführten Analysen folgende:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Kupfer | 18,78 | 18,25 |
| Eisen | 15,97 | 16,23 |
| Natrium | 13,98 | 13,14 |
| Cyan | 43,58 | 44,23 |
| Wasser | 7,69 | 8,14 |
| | 100,00 | 100,00 |

was der Formel:

$$2CuCy, FeCy + 2NaCy, FeCy + 3HO$$

entspricht.

Die nach dieser Formel berechnete procentische Z sammensetzung ist aber folgende:

| | |
|---|---|
| Kupfer | 18,34 |
| Eisen | 16,05 |
| Natrium | 13,18 |
| Cyan | 44,69 |
| Wasser | 7,74 |
| | 100,00 |

Ich habe oben bei der Kalium-Verbindung angegeb dass ich bei der Behandlung von Kupfereisencyanür m Cyankalium je nach Umständen eine purpurrothe Flüs keit erhielt, welche beim Erhitzen unter Cyangas-E wicklung in die gelbliche zurückkehrte. Bei der Natriu

erbindung trat diese Färbung in weit höherem Grade ervor. Die Ursache dieser Färbung konnte nicht ermittelt werden; was noch darüber zu bemerken, ist folgendes:

Es scheint dieselbe Färbung zu entstehen, wenn man Kupferoxydhydrat oder essigsaures Kupferoxyd mit Cyankalium behandelt. Es scheidet sich zuerst Kupfercyanid aus und dieses löst sich, mit mehr Cyankalium behandelt, zu einer tiefrothen oder purpurfarbenen Flüssigkeit. Beim Erhitzen wird dieselbe sogleich unter Cyangas-Entwicklung zersetzt und entfärbt, indem Kaliumkupfercyanür entsteht.

In einigen Lehrbüchern der Chemie findet man angegeben, dass diese Färbung von entstandenem purpursauren Ammoniak herrühre und Gmelin führt an, dass er dieselbe besonders mit braungefärbter, schon zum Theil zersetzter Blausäure erhalten habe. Ich will hierbei bemerken, dass ich diese Färbung auch bei Anwendung frisch bereiteter Blausäure erhalten habe.

Wenn man Kupferoxydhydrat mit wässrigem Cyankalium übergiesst, so entsteht ein gelber Niederschlag, der wahrscheinlich Kupfercyanid ist, und sich schon nach einigen Minuten unter Cyangas-Entwicklung in Kupfercyanürcyanid verwandelt. Wartet man indessen diese Zersetzung nicht ab, sondern fügt sogleich noch etwas mehr Cyankalium hinzu, so löst sich der gelbe Niederschlag zu der erwähnten tiefrothen Flüssigkeit. Arbeitet man jedoch bei niederer Temperatur, so ist keine Cyangas-Entwicklung zu bemerken. Hieraus konnte man schliessen, dass die purpurrothe Färbung durch die Bildung eines Doppelsalzes: Kalium-Kupfercyanid verursacht werde; allein wie spätere Versuche ergaben, habe ich dieselbe auch bei Abwesenheit von Cyankalium, durch blosses Behandeln von Kupferoxydhydrat mit Cyanwasserstoffsäure erhalten.

Bei 100° hält die Färbung unverändert kurze Zeit, einige Grade unter 0 gefriert die Flüssigkeit, wenige Grade über 0 tritt aber alsbald Zersetzung ein. Die Flüssigkeit riecht dann stark nach Cyangas und es scheidet sich ein brauner Körper aus, der Paracyan sein kann.

Kali und Ammoniak zersetzen die Flüssigkeit, indem sie Kupfercyanür-Doppelsalze bilden.

Säuren schlagen weisses Kupfercyanür nieder, das theilweise röthlich gefärbt ist und bei längerer Behandlung mit Säuren weiss wird. Schwefelwasserstoff entfärbt die Flüssigkeit. Schwefelsaures Eisenoxydul ändert die rothe Flüssigkeit in eine blaue um.

Wie Cyankalium bringen auch Cyannatrium und die Cyanüre der Erdalkalimetalle die purpurrothe Färbung hervor, die, wie es scheint, beständiger ist, wenn sie durch diese letzteren entstanden ist.

Ob indessen die Färbung von der Bildung des purpursauren Ammoniaks oder, was das wahrscheinlichere ist, von einer höhern Cyanverbindung, vielleicht einer der Kupfersäure entsprechenden Cyanverbindung herrührt, dafür lassen sich keine bestimmte Gründe anführen, da man die Flüssigkeit wegen der leichten Zersetzbarkeit nicht weiter untersuchen kann.

---

### *C. Ammonium-Salz.*

Kupfereisencyanür löst sich in Cyanammoniumlösung, welche durch Destillation eines Gemenges von Ferrocyankalium, Chlorammonium und Wasser erhalten war, ziemlich schwierig auf. Aus der schwach gelb gefärbten Flüssigkeit schied sich beim Eindampfen ein scharlachroth gefärbter, krystallinischer Niederschlag aus, der beim Trocknen dunkler wurde. Dieser Körper war, wie nachfolgende Analyse bestätigt hat, die Verbindung

$$2CuCy, FeCy + 2ÅmCy, FeCy.$$

Sie gleicht im Aeussern ganz den entsprechenden Kalium- und Natrium-Verbindungen und zeigt auch mit diesen analoges Verhalten gegen Reagentien.

Bei 100° entlässt der Körper sein Wasser ohne zersetzt zu werden, die Zersetzung tritt erst bei 130° ein.

Die dem Kupfercyanür entsprechende Verbindung konnte nicht erhalten werden.

Die Analyse von der Kupfercyanid-Verbindung wurde wie die oben ausgeführten Analysen der Kalium- und Natrium-Verbindungen ausgeführt. Da das Ammonium

ht direct bestimmt werden konnte, so wurden aus einer nge das Kupfer und Eisen bestimmt, aus einer andern ch Verbrennung mit Kupferoxyd aus der erhaltenen nge von Kohlensäure der Cyangehalt. Das Ammonium ab sich dann aus dem Verluste.

Angewendete Substanz wog 0,565 Grm.

Nach dem Trocknen bei 100° 0,5331 Grm., also 0,0319 sser = 5,64 p. C.

Es wurden gefunden:

Kupferoxyd 0,1389 Grm., welche entsprechen Kupfer 108 oder 19,62 p. C.

Eisenoxyd 0,1420 Grm., welche entsprechen Eisen 994 oder 17,64 p. C.

Kohlensäure 0,4034 Grm., diese entsprechen Cyan 383 oder 49,04 p. C.

Das Resultat der Analyse war also folgendes:

| | |
|---|---|
| Kupfer | 19,62 |
| Eisen | 17,60 |
| Cyan | 49,04 |
| Ammonium | 8,10 |
| Wasser | 5,64 |
| | 100,00 |

aus sich die Formel ergiebt:

$$2CuCy, FeCy + 2AmCy, FeCy + 2HO.$$

Die nach dieser Formel berechnete procentische Zuammensetzung ist folgende:

| | |
|---|---|
| Kupfer | 19,39 |
| Eisen | 16,97 |
| Cyan | 47,27 |
| Ammonium | 10,91 |
| Wasser | 5,46 |
| | 100,00 |

Bunsen führt eine Verbindung, Kupfereisencyanürammoniak, zusammengesetzt nach der Formel

$$2(2CuCy, FeCy + 2NH_3) + HO,$$

, welche er beim Vermischen einer mit Ammoniak im berschuss versetzten Kupferoxydsalzlösung mit Ferroankalium erhalten hat. Die Flüssigkeit färbt sich dabei engrün und lässt dann die Verbindung vorzüglich beim itzen in braunen Krystallschuppen niederfallen.

Als ich Kupfereisencyanür mit einem Gemisch von Blausäure und Ammoniak, so dass das letztere vorwaltete, behandelte, erhielt ich eine gelblich-grüne Lösung, aus welcher sich nach dem Verdampfen des überschüssigen Ammoniaks eine Verbindung in braunen Krystallschuppen ausschied.

Dieselbe war im Aeussern der eben angeführten, von Bunsen entdeckten Verbindung sehr ähnlich und verhielt sich auch gegen Reagentien analog.

In Ammoniak war sie löslich. Sie zersetzte sich erst bei 130°, wobei sie sich erst blau, dann purpurn färbte, unter Ausgabe von Cyanammonium und Reduction von Kupfer. Mit Kali entwickelte sie Ammoniak. Säuren entzogen der Verbindung Ammoniak unter Abscheidung von Kupfereisencyanür.

Eine Analyse davon auszuführen, hielt ich für überflüssig.

Nachdem die obigen Kalium- und Natrium-Verbindungen, nämlich:

$$2Cu_2Cy, FeCy + 2K(Na)Cy, FeCy$$

gefunden waren, so lag es nahe, die Behandlung mit Cyankalium auch auf andere Cyanüre anzuwenden.

Kobalteisencyanür und Nickeleisencyanür sind gelblichgrüne und grauweisse Niederschläge, welche sich in wässerigem Cyankalium sehr leicht lösen. Die so erhaltene Lösung lieferte beim ruhigen Stehen an der Luft keine Krystalle, beim Verdampfen entstanden getrennte Krystalle von Ferrocyankalium und Kalium-Kobalt- oder Nickelcyanür.

Silbereisencyanür löste sich ebenfalls in Cyankalium auf. Die Lösung lieferte aber auch getrennte Krystalle von Ferrocyankalium und Kaliumsilbercyanür. Die übrigen Ferrocyanüre wurden als in Cyankalium unlöslich befunden.

Ein Versuch, die entsprechende Verbindung

$$2HCy, FeCy + 2Cu_2Cy, FeCy$$

darzustellen, gelang ebenfalls nicht. Zu diesem Zwecke stellte ich zuerst das Bleisalz,

$$2PbCy, FeCy + 2Cu_2Cy, FeCy,$$

dar, indem ich das entsprechende Kaliumsalz mit überschüssiger Bleizuckerlösung längere Zeit digerirte und den entstandenen schwarzbraunen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff behandelte. Die filtrirte Flüssigkeit zersetzte sich schon beim Eindampfen im Wasserbade, Blausäure entwich und Berlinerblau wurde ausgeschieden. Die Flüssigkeit enthielt keine Spuren von Kupfer, dasselbe war durch Schwefelwasserstoff gefällt worden.

---

**Eine dem Berlinerblau analoge Verbindung von Kupfercyanürcyanid mit Eisencyanür.**

Wenn man schwefelsaures Kupferoxyd (3 Aequivalente) und schwefelsaures Eisenoxydul (1 Aequivalent) zusammen in Wasser auflöst, die erhaltene Lösung mit ziemlich vielem Wasser verdünnt und auf die Weise mit Ferrocyankalium versetzt, dass ein Theil der Flüssigkeit noch unzersetzt bleibt, das Filtrat also noch bläulich erscheint, so erhält man einen tief schwarzen, sehr voluminösen Niederschlag, welcher sich nur schwierig auswaschen lässt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Ferrocyankalium anfangs noch den schwarzen Niederschlag, später scheidet sich rothbraunes Kupfereisencyanür aus.

Der erhaltene schwarze Niederschlag war an der Luft unveränderlich, auch bei wenig erhöhter Temperatur veränderte er sich nicht. Er stellte getrocknet tiefschwarze, im Bruche sehr glänzende Stücke dar, welche zerrieben ein schwarzes Pulver gaben. Er zeigte keine Spur von Krystallisation. Beim Erhitzen giebt er Anfangs Wasser aus, dann in höherer Temperatur der trocknen Destillation unterworfen, fängt er bei 130° an sich zu zersetzen, giebt ein Sublimat von Cyanammonium und kohlensaurem Ammoniak unter beständiger Ausgabe von Wasser und Entwicklung von Stickgas und Cyangas, und im Rückstande blieben Kupfer, Eisen und Kohle.

Bei Zutritt der Luft erhitzt, zeigt dieser Körper die bekannte Erscheinung des Verglimmens und verbrennt

unter Entwicklung von Blausäure und Cyangas zu einem Gemenge von Eisenoxyd, Kupferoxyd und Kupferoxydul. Die Bildung dieses letztern war ganz von der Temperatur und dem Luftzutritte abhängig.

In Wasser, Alkohol und Aether unlöslich.

Beim Kochen mit Wasser wird ein Theil zersetzt, Blausäure entweicht und metallisches Kupfer scheidet sich aus.

Verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure lassen den Körper unverändert.

Concentrirte Schwefelsäure bildet damit eine weisse, kleisterartige Masse, welche sich in einem Uebermaass von Schwefelsäure wieder löst. Durch viel Wasser wird aus dieser Lösung derselbe schwarze Körper unverändert wieder ausgeschieden. Ein Verhalten, welches bekanntlich mehrere Cyanverbindungen, z. B. Berlinerblau, zeigen.

Concentrirte Salzsäure und Salpetersäure zersetzen den frisch gefällten Niederschlag sehr energisch, weniger leicht den getrockneten. Es entsteht dabei ein hellgrüner Niederschlag und die darüber stehende Flüssigkeit ist von aufgelöstem Kupferoxydsalz blau gefärbt.

Vertheilt man den schwarzen Niederschlag in Wasser und leitet einen Strom Chlorgas hindurch, so entsteht ebenfalls ein hellgrüner Niederschlag. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält Kupferchlorid aufgelöst, während entweichendes Chlorcyan durch den Geruch erkennbar ist.

Suspendirt man den schwarzen Niederschlag in Wasser und leitet einen Strom Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit, so wird Schwefelkupfer gebildet. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit roch stark nach Blausäure und färbte sich bei Zutritt der Luft blau. Sie enthielt also Ferrocyanwasserstoffsäure, welche wieder zersetzt wurde.

Kalilauge zersetzte den frisch gefällten Niederschlag sehr leicht, weniger leicht den getrockneten. Es ging dabei Kaliumeisencyanür in Lösung und der Rückstand erwies sich als Gemenge von Kupferoxydul und Kupferoxyd.

Eine Lösung von Oxalsäure löst den Niederschlag unverändert.

Aus der Unveränderlichkeit gegen Oxalsäure geht rvor, dass kein Berlinerblau vorhanden sein konnte, ndern der Niederschlag eine bestimmte Verbindung sein usste und aus dem Verhalten gegen Kali, dass dieser örper eine Verbindung von Eisencyanür mit Kupfer- anür und Kupfercyanid ist. Da er in seinem Verhalten egen Reagentien viele Aehnlichkeit mit Berlinerblau eigte, so lag nahe, ihn für eine demselben entsprechende erbindung anzusehen. Die unten folgenden Analysen aben Resultate gegeben, welche die eben ausgesprochene nsicht bestätigen, dass nämlich dieser Körper eine dem erlinerblau analog zusammengesetzte Verbindung, worin ie 2 Atome Eisencyanid durch 2 Atome Kupfercyanür- anid vertreten, sei.

| Berlinerblau: | Diese Verbindung: |
|---|---|
| $3FeCy + 2Fe_2Cy_3$ | $3FeCy + 2(Cu_2Cy + CuCy)$ |

Bringt man 3 Aequivalente schwefelsaures Kupferoxyd it 1 Aequivalent schwefelsaurem Eisenoxydul in Auflösung sammen, so wird bekanntlich das Eisenoxydul auf Kosten s Sauerstoffs des Kupferoxyds zu Eisenoxyd oxydirt. bilden also:

$$CuO, SO_3) + 2(FeO, SO_3) = Fe_2O_3, 3SO_3 + Cu_2O, SO_3 + 4(CuO, SO_3).$$

In welcher Weise Ferrocyankalium auf diese Lösung rke, wenn sich der obige Körper bilden soll, ist mir cht erklärlich, so dass man über die Existenz dieses örpers als bestimmte Verbindung noch einigen Zweifel gen kann.

Die Resultate der Analysen dieses Körpers sind lgende:

Da derselbe erst vollständig sein Wasser bei einer mperatur verliert, bei welcher er bereits zersetzt wird, wurden Wasser und Cyan zusammen durch eine Ver- ennung mit Kupferoxyd gefunden.

Zur Bestimmung des Kupfers und Eisens wurde die ubstanz bei Zutritt der Luft erhitzt, bis vollständige Zer- etzung eingetreten war, der Rückstand in Salpetersäure

gelöst und aus dieser Lösung Kupfer und Eisen wie bei den obigen Analysen getrennt und bestimmt.

*a) Bestimmung des Eisens und Kupfers.*

I. Angewandte Substanz wog 0,655 Grm.

Daraus wurden erhalten:

Kupferoxyd 0,3235, diese entsprechen Kupfer 0,2562, 39,12 p. C.

Eisenoxyd 0,1572, welche entsprechen Eisen 0,1101, 16,81 p. C.

II. Angewandte Substanz wog 0,7865 Grm.

Daraus wurden erhalten:

Kupferoxyd 0,385, diese entsprechen Kupfer 0,3073, 39,07 p. C.

Eisenoxyd 0,1905, diese entsprechen Eisen 0,1334, 16,96 p. C.

*b) Bestimmung des Cyans und Wassers.*

I. Angewandte Substanz wog 0,3565 Grm.

Daraus wurden erhalten:

Kohlensäure 0,219, welche entsprechen Cyan 0,1295, 36,29 p. C.

Wasser 0,0267, welche entsprechen 7,5 p. C.

II. Angewandte Substanz wog 0,305 Grm.

Daraus wurden erhalten:

Kohlensäure 0,1884, welche entsprechen Cyan 0,1113, 36,49 p. C.

Wasser 0,025 oder 8,2 p. C.

Die procentische Zusammensetzung war hiernach also:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Kupfer | 36,12 | 39,07 |
| Eisen | 16,81 | 16,96 |
| Cyan | 36,29 | 36,49 |
| Wasser | 7,50 | 8,20 |
| | 99,72 | 100,72 |

Dividirt man diese Zahlen durch die entsprechenden Aequivalente, so erhält man $Cu_8Fe_3Cy_7$, woraus sich, wie schon oben erwähnt, die folgende Formel aufstellen lässt:

$$2(Cu_2Cy, CuCy) + 3FeCy + 4HO.$$

Die nach dieser Formel berechnete procentische Zusammensetzung ist aber folgende:

| | |
|---|---|
| Kupfer | 38,87 |
| Eisen | 17,00 |
| Cyan | 38,84 |
| Wasser | 7,29 |
| | 100,00 |

---

# XLVI.

## Ueber Cyanäthyl und eine neue Bildung des Aethylamin.

Von

Dr. **Emil Meyer.**

In der Absicht, eine bequeme Methode zur Gewinnung grosser Quantitäten Aethylamin aufzufinden, habe ich sämmtliche bisher bekannten Entstehungsarten dieser Basis einer Prüfung unterworfen, deren Resultate ich hier mittheile.

Für das einfachste und sicherste Verfahren halte ich die von Hofmann (Wöhler und Lieb. Annal. Bd. LXXIII, pag. 117) entdeckte Darstellung aus Jodäthyl und Ammoniak, wodurch man sogleich reines Aethylaminsalz erhält. Die grosse Menge Jodäthyl, welche man nöthig hat, ist kein Hinderniss, da nach dem Dünhaupt'schen Verfahren dessen Darstellung keine Schwierigkeiten macht, und sämmtliches Jod aus dem Kalirückstande wieder gewonnen werden kann. In dem letzteren findet man zuweilen (bei der Bildung von Bi- und Triäthylamin immer) eine nicht unbedeutende Menge Jodteträthylammonium, welches durch seinen bittern Geschmack leicht zu entdecken ist. Ich habe dasselbe aus der neutral gemachten Lösung durch Hineinleiten von Chlorgas gewonnen. Es scheidet sich dann das von Weltzien (Wöhl. und Lieb. Ann. Bd. XCI, pag. 33) beschriebene Superjodid fast voll-

ständig in braungelben Flocken ab. Dieselben schmelzen bei hinlänglichem Gehalt an Jod in der Wärme und erstarren dann in der Kälte zu einem krystallinischen Kuchen. Diese Verbindung hat eine so grosse Verwandtschaft zum Jod, dass sie dessen Auflösung in Jodkalium sehr bald entfärbt. Aus diesem Superjodide habe ich durch Cementkupfer reines Jodteträthylammonium, frei von überschüssigem Jod erhalten.

Die von Strecker entdeckte Entstehung des Aethylamin aus dem äthaminschwefelsauren Ammoniak (Wöhl. und Lieb. Ann. Bd. LXVII, pag. 46) habe ich in grossem Maasstabe untersucht, dieselbe jedoch nicht zur Darstellung grösserer Mengen geeignet gefunden, da für die umständliche Bereitung des schwefelsauren Aethers die Ausbeute an Aethylamin gering ist. Ich habe das äthaminschwefelsaure Ammoniak sogleich mit Kali erhitzt und nicht erst zur Entfernung des Ammoniaks mit kohlensaurem Bleioxyd oder Baryt gekocht, weil dann die Masse sehr schäumt und ausserdem schon etwas Aethylamin verliert. Das neben dem Aethylamin auftretende Ammoniak ist nachher leicht zu entfernen*).

Ebensowenig konnte ich mit der von Gössmann (Wöhl. u. Lieb. Ann. XCI, 122. Ds. Journ. LXV, 244) entdeckten Bereitungsweise aus dem schwefligsauren Aldehyd-Ammoniak ein günstiges Resultat erhalten. Ich habe das aus 2 Quart Alkohol bereitete Aldehyd mit saurem schwefligsauren Ammoniak eingedampft und die rückständige Salzmasse mit Kalk und Kalkhydrat rasch destillirt, indessen neben sehr viel Salmiak nur wenig in Alkohol lösliches Aethylaminsalz erhalten, welches obenein noch mit mehreren

*) Das Serullas'sche sogenannte schwere Weinöl scheint übrigens ebenfalls stets etwas neutralen schwefelsauren Aether zu enthalten. Denn sowohl das durch Destillation von 2 Th. Alkohol und 5 Th. Schwefelsäure, als auch das durch Zersetzung von ätherschwefelsaurem Kali mit Kalk erhaltene, schwach gelblich gefärbte Oel gab mir bei Behandlung mit Ammoniakflüssigkeit im zugeschmolzenen Glasrohre neben ätherschwefelsaurem Ammoniak stets nachweisbare Mengen von Aethylamin. Dabei schied sich Aetherol auf der Oberfläche ab.

anderen Basen verunreinigt und sehr stark gefärbt war, so dass die Reindarstellung grosse Schwierigkeiten bereitet hätte.

Berthelot (Wöhl. u. Lieb. Ann. Bd. LXXXVII, 372. *Compt. rend. XXXVI*, 1098) erhielt aus ätherschwefelsaurem Kalk und einer alkoholischen Lösung von Ammoniak bei 250° ebenfalls Aethylamin. Ich habe es dem analog durch Erhitzen von ätherschwefelsaurem Kali oder Ammoniak im trocknen Ammoniakgase bis 250° ebenfalls erhalten. Aus der im Oelbade erwärmten Retorte destillirte schwefligsaures Ammoniak, Weinöl, Alkohol und wässriges Aethylamin über. Noch mehr dieser Basis enthielt der Rückstand, welcher bei dieser Temperatur niemals geschwärzt wurde. Mit Alkohol trennte ich ihn vom schwefelsauren Ammoniak und stellte nach der Destillation mit Kali das charakteristische Platinsalz dar.

0,340 Grm. desselben gaben 0,133 Platin = 39,12 p. C. Die Rechnung erfordert 39,27 p. C.

Geeigneter zur Aethylamingewinnung halte ich den cyansauren Aether, wenn man die im Grossen sehr schwierige Krystallisation des cyansauren Kalis aus siedendem Alkohol umgeht, wie ich es mit gutem Erfolge gethan habe. Ich habe das käufliche Cyankalium mit trocknem Bleioxyd vollständig oxydirt und die geschmolzene Masse, die nach dem Erkalten sehr leicht von dem unten befindlichen Bleiregulus zu trennen war, rasch gepulvert und ohne weitere Vorbereitung sogleich mit 2 Th. trocknem ätherschwefelsauren Kali der Zersetzung unterworfen. Das weitere Verfahren ist von Wurtz (*Ann. chim. phys. tom. XXX, p. 440* und *t. XLII*, Septbr. 1854. Dies. Journ. Bd. LX, p. 140) genau beschrieben worden. Diese Methode gab mir eine sehr gute Ausbeute.

Darauf versuchte ich den cyansauren Aether direct aus Blutlaugensalz und ätherschwefelsaurem Kali unter Zusatz eines oxydirenden Körpers zu erhalten. Ich wandte trocknes Mangansuperoxyd oder Kupferoxyd an. Neben kohlensaurem Ammoniak, Kohlensäure und brennbaren Gasen erhielt ich mit beiden Zusätzen ein flüchtiges Destillat von höchst unangenehmem Geruche, der durch

Säuren verschwand. Beim Verdampfen blieb mir neben viel Salmiak ein in Alkohol leicht lösliches, zerfliessliches Salz, das mit Kali Aethylamingeruch entwickelte und dessen Platinsalze durchschnittlich 39,00 p. C. Pt enthielten. Das Aethylaminsalz enthält 39,27 p. C. Der üble Geruch rührte, wie ich später fand, von Cyanäthyl her, das sich nach Frankland (Wöhl. und Lieb. Ann. Bd. LXV, 300) mit Kali in Propionsäure und Ammoniak zerlegt. Die Entstehung des Aethylamin glaubte ich also von cyansaurem Aether herleiten zu müssen, besonders da die erhaltene Menge nicht unbedeutend war. Um das Verhalten des Cyanäthyl gegen Säuren zu studiren, welches Frankland nicht genau angegeben hatte, besonders aber, weil derselbe das Aethylamin, welches damals noch nicht bekannt war, übersehen haben konnte, destillirte ich 1 Th. entwässertes Blutlaugensalz mit 2 Th. ätherschwefelsaurem Kali bei mässiger Temperatur. Das Destillat behandelte ich, wie es vorgeschrieben ist, mit Wasser, und da sich keine Oelschicht abschied, mit Kochsalz und Chlorcalcium. Darauf destillirte ich die oben auf schwimmende, zwischen 50—110° siedende Flüssigkeit und erhielt durch partielle Destillation endlich den constanten Siedepunkt von 88°, bei dem das Cyanäthyl mit allen von Frankland angegebenen Eigenschaften überging. Jedoch schien es mir mit einer andern Substanz verunreinigt zu sein, denn wenn ich es mit verdünnter Salzsäure behandelt und von dem eklen Geruche befreit hatte (was sehr bald geschah), war die nun entstandene, auf Wasser schwimmende, nicht unangenehm riechende Schicht in Wasser vollkommen unlöslich. Bei längerem Behandeln mit Salzsäure oder Schwefelsäure in der Kälte löste sie sich jedoch klar auf und hinterliess beim Eindampfen, unter deutlichem Geruche nach Propionsäure, ein Ammoniaksalz, dem keine Spur eines zerfliesslichen, in Alkohol löslichen Salzes beigemengt war. Die zuerst angewandte Salzsäure hingegen, welche den Geruch entfernt hatte, hinterliess beim Eindampfen unter schwachem Geruch nach Oxaläther eine Salzmasse, die mit Kali Aethylamin entwickelte und deren *Platinsalz* 40,20 p. C. ergab. Diese bei 88° siedende Flüs-

sigkeit scheint also ein Gemenge zweier Körper zu sein, von denen der eine Aethylamin giebt (40,20 p. C. Pt entspricht allerdings nicht dem reinen Aethylamindoppelsalze, sondern einen wahrscheinlich mit Ammoniak verunreinigten), der andere die von Frankland angegebene Zersetzung erleidet. Die Reindarstellung dieser Substanzen bot mir zu viel Schwierigkeiten, da sie eine grosse Menge Rohmaterial verlangt. Mir kam es hauptsächlich bei dieser Zersetzung auf die Bildung des Aethylamins an, und diese habe ich entschieden beobachtet; denn stets bekam ich durch Behandlung der flüchtigen stinkenden Verbindung neben Salmiak das charakteristische, zerfliessliche, in Alkohol lösliche Chloräthylammonium, aus dem ich das in Blättchen krystallisirende Platinsalz darstellte.

0,601 Grm. desselben gaben 0,234 Pt = 38,93 p. C.

0,477 Grm. gaben 0,189 Pt = 39,62 p. C.

Die Theorie verlangt 39,27 p. C. Pt.

Um mir nun über die Entstehung des Aethylamins aus Cyanäthyl Gewissheit zu verschaffen, stellte ich mir vermittelst Blausäure und Kalihydrat ganz reines Cyankalium dar und destillirte es gut getrocknet mit ätherschwefelsaurem Kali. Das Destillat hatte den bekannten Gestank, der durch Säuren augenblicklich weggenommen wurde unter Abscheidung einer in Wasser unlöslichen Schicht, die aber mit einer grösseren Menge Salzsäure oder Schwefelsäure nach kurzem Zusammenstehen verschwand. Beim nachherigen Abdestilliren ging Propionsäure über und Salmiak blieb zurück, aus dem jedoch durch Alkohol ein zerfliessliches Salz ausgezogen werden konnte. Dasselbe entwickelte mit Kali ein brennbares, nach Aethylamin riechendes Gas.

0,230 Grm. des Platinsalzes gaben 0,090 Pt
= 39,13 p. C.
Berechnet: 39,27.

Ich versuchte jetzt einen andern Weg zur Darstellung von Cyanäthyl, um diese bisher unbekannte, von Frankland nicht beschriebene Zerlegung desselben noch näher zu studiren. Ich erhitzte in einem zugeschmolzenen Glas-

rohre gleiche Aequivalente Jodäthyl und Cyansilber bei einer Temperatur von 100°. Letzteres war aus Blausäure dargestellt worden. Nach kurzer Zeit hatte sich das voluminöse Cyansilber in ein dickflüssiges Oel verwandelt, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Das Jodäthyl war verschwunden und keine andere Flüssigkeit im Rohre wahrzunehmen. Beim Oeffnen bemerkte ich den charakteristischen Geruch des Cyanäthyl. Dasselbe konnte jedoch durch Destillation in reiner Form von dem Jodsilber nicht getrennt werden. Bei 100° zerlegt sich die Verbindung nur sehr unvollständig und eine höhere Temperatur bringt andere Zersetzungen hervor. Sie besteht aus Cyanäthyl mit Cyansilber und Jodsilber. Ihre nähere Beschreibung folgt unten.

Ich unterwarf die erstarrte Masse mit kochendem Wasser, in welchem sie flüssig wurde, der Destillation, wodurch ich allerdings einige Oeltropfen im Destillate erhielt, sie indessen nicht vollständig zerlegen konnte, da sie noch immer nach Cyanäthyl roch, selbst wenn sie die Eigenschaft zu schmelzen, verloren hatte. Das gleichzeitig überdestillirte Wasser roch sehr stark, verlor jedoch sowohl durch Salzsäure, als auch durch Schwefelsäure den Geruch. Diese saure Flüssigkeit wurde zur Untersuchung auf flüchtige Fettsäuren destillirt, das Uebergegangene mit kohlensaurem Kali neutralisirt, eingedampft und mit Alkohol ausgezogen. Es war jedoch keine organische Säure zu entdecken. Die Rückstände hinterliessen beim Eindampfen die salzsauren und schwefelsauren Salze der Basis, zerfliesslich und leicht in absolutem Alkohol löslich, gleichzeitig durch eine nicht näher untersuchte Substanz gelb gefärbt. Mit Kali entwickelten sie ein brennbares, nach Aethylamin riechendes Gas. Das schwefelsaure Salz wurde durch Chlorbarium zersetzt und dann die Chlorverbindung mit absolutem Alkohol ausgezogen. Das Platinsalz war in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem nicht schwer löslich und gab bei der Analyse folgende Resultate*):

*) Die Aequivalentzahlen sind nach Weber's Tabellen angenommen.

0,934 Grm. gaben 0,282 Ḣ = 3,36 p. C. H
und 0,332 C̈ = 9,69 p. C. C.
0,313 Grm. gaben 0,122 Pt = 38,98 p. C. Pt.

| | Berechn. | Gefund. |
|---|---|---|
| 4C | 9,56 | 9,69 |
| 8H | 3,19 | 3,36 |
| 1N | 5,58 | — |
| 1Pt | 39,27 | 38,98 |
| 3Cl | 42,39 | — |

Man sieht, dass es kein reines Aethylaminsalz ist.

Darauf setzte ich dem Gemenge von Cyansilber und Jodäthyl Wasser hinzu, um auf diese Weise das Cyanäthyl grösstentheils in Lösung zu erhalten und erhitzte bei 100° im zugeschmolzenen Glasrohre. Die Zersetzung ging sehr bald vor sich und war beendet, als aus der teigigen, halbgeschmolzenen Masse unter dem Wasser keine Blasen von Jodäthyl mehr aufstiegen. Beim Erkalten krystallisirten aus der wässrigen Lösung schöne glänzende Krystalle heraus. Der geschmolzene Brei am Boden der Röhre war krystallinisch erstarrt und ganz mit Krystallen, die sich aus dem Wasser abgesetzt hatten, durchwachsen.

*Cyansilber-Cyanäthyl.*

Man kann sich grössere Mengen der Krystalle darstellen, wenn man das geschmolzene, bei der Zersetzung von Cyansilber und Jodäthyl erhaltene Produkt in einem zugeschmolzenen Rohre wiederholt mit Wasser auskocht und die beim Erkalten abgesetzten Krystalle sammelt. Sie müssen schnell zwischen Papier getrocknet werden, da sie sich, namentlich im feuchten Zustande, leicht schwärzen. Ihr Geruch ist sehr unangenehm, verliert sich jedoch durch längeres Liegen an der Luft, indem reines Cyansilber in der Gestalt der Krystalle, aber undurchsichtig, zurückbleibt. Die Krystalle stellen unter dem Mikroskop quadratische Säulen dar, die, so lange sie noch ungeschwärzt sind, zwischen den Polarisationsprismen schön gefärbt erscheinen. Sie schmelzen in einem verschlossenen Röhrchen zwischen 80 und 90°. In Alkohol

und Aether sind sie sehr wenig löslich; wie es scheint, werden sie dadurch zersetzt.

Zur Analyse wurde die zwischen Papier getrocknete Substanz unter eine Glocke über Aetzkali gestellt, bis ein constantes Gewicht erhalten wurde, obgleich auch hierdurch eine theilweise Verflüchtigung von Cyanäthyl nicht zu verhüten war.

**0,280** Grm. hinterliessen beim Glühen **0,160** Ag = **57,14** p. C.

**0,411** Grm. **0,236** Ag = **57,42** p. C.

**0,411** Grm. gaben **0,105** Ḣ = **2,838** p. C. H.

und **0,384** C̈ = **25,41** p. C. C.

| | Gefunden. | | Berechnet. | |
|---|---|---|---|---|
| Ag | 57,14 | 57,42 | 1Ag | 57,13 |
| C | 25,41 | | 8C | 25,40 |
| H | 3,84 | | 5H | 2,65 |
| | | | 2N | 14,82 |

Die Formel ist also:

$$AgCy + C_4H_5, Cy.$$

---

Durch die Zersetzung von Cyansilber und Jodäthyl gelang es mir also auch nicht, ein reines Cyanäthyl zu erhalten. Bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure fiel aus der wässrigen Lösung unter Entwicklung von Blausäure und Kohlensäure (durch Chlorbarium und Ammoniak nachgewiesen) Cyansilber nieder, der Geruch verschwand und in der Lösung befanden sich die schwefelsauren Salze, welche durch Chlorbarium in Chloride verwandelt wurden. Mit Salzsäure war die Blausäure-Entwicklung stärker. Aetherhaltiger Alkohol liess den Salmiak ungelöst und beim Eindampfen einen bei c. 70° schmelzenden Syrup, der bei der Abkühlung krystallinisch erstarrte, nachher an der Luft zerfloss. Er entwickelte mit Kali schon in der Kälte Aethylamin, beim Kochen jedoch deutlich den Geruch nach Cyanäthyl unter Abscheidung eines hellbraunen flockigen Körpers. Meine Bemühungen waren jetzt darauf gerichtet, dieses sonderbare Verhalten

zu erforschen, indessen die Kostbarkeit des Materials und die Umständlichkeit der Darstellung gestatteten mir nicht, die Verbindungen in der Menge zu erhalten, um durch die Analyse den gewünschten Aufschluss über die hierbei vorgehende Zersetzung zu erlangen. Die Beschreibung meiner Versuche wird deshalb grössere Ausführlichkeit erfordern, als wenn die Arbeit abgeschlossen wäre.

Das rückständige Jodsilber, dem noch viel Cyansilber-Cyanäthyl beigemengt war, wurde mit Kali destillirt; das Destillat hatte den Geruch des Cyanäthyl. Mit Salzsäure verlor es denselben sogleich und hinterliess beim Verdunsten ein im Wasserbade schmelzendes, beim Erkalten strahlig krystallisirendes, in Alkohol leicht lösliches Salz, welches mit Kali reines Aethylamin und selbst beim stärksten Kochen nicht den geringsten Geruch nach Cyanäthyl entwickelte. Durch partielle Fällung mit Platinchlorid stellte ich mir zweierlei Salze dar, die prachtvoll krystallisirten. Sie waren in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem nicht schwer löslich.

Platinsalz der 1sten Fällung (I).

0,742 Grm. gaben 0,220 $\dot{H}$ = 3,29 p. C. H
und 0,250 $\ddot{C}$ = 9,19 p. C. C.

0,694 Grm. gaben 0,273 Pt = 39,28 p. C.

Platinsalz der zweiten Fällung (II).

0,563 Grm. gaben 0,223 Pt = 39,60 p. C.

| | Gefunden. | | Berechnet. | |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | | |
| C | 9,19 | | 4C | 9,56 |
| H | 3,29 | | 8H | 3,19 |
| Pt | 39,28 | 39,60 | 1Pt | 39,27 |
| | | | 1N | 5,58 |
| | | | 3Cl | 42,39 |

Bei der Behandlung des Cyansilber-Cyanäthyl mit Kali destillirte also ein nach Cyanäthyl riechender Körper über, der bei der Behandlung mit Salzsäure reines Chloräthylammonium giebt. Die Ameisensäure, welche hierbei eigentlich nach der Formel

$$C_8H_5N + HCl + 3\dot{H} = C_4H_7N, HCl + C_2HO_2$$

auftreten müsste, habe ich im Kali-Rückstande nicht nachweisen können; nur das mit Salzsäure übersättigte, nach Cyanäthyl riechende Destillat, in welchem ich keine Spur von Ammoniak (dasselbe müsste nach der von Frankland beschriebenen Zersetzung neben Propionsäure auftreten) auffinden konnte, reducirte in geringem Grade die Lösungen von Quecksilberchlorid und salpetersaurem Silberoxyd. Man kann annehmen, dass die Ameisensäure durch das aus dem Jodsilber und Cyansilber entstehende Silberoxyd oxydirt werde, und dass das dabei frei werdende Aethylamin durch einen geringen Theil unzersetzten Cyanäthyls den Geruch erhalte. Im Rückstande bei dem Kali fand sich neben Cyankalium, Jodkalium und Silberoxyd allerdings auch metallisches Silber.

Die salzsaure Basis, welche beim Erwärmen mit Kali den Geruch nach Cyanäthyl entwickelte, wurde, wie ich schon oben angeführt habe, aus dem Jodsilber und aus der wässrigen Lösung durch Behandlung mit Säuren erhalten, und die eingedampfte Lösung darauf mit gleichen Theilen Alkohol und Aether ausgezogen, um den Salmiak zu entfernen, der sich mit dieser Verbindung zusammen sehr leicht in einem mit wenig Aether versetzten Alkohol löste. Nach dem Verdunsten, wobei ein schwacher Geruch nach Cyanäthyl wahrzunehmen war, blieb ein Syrup zurück, der sich gelblich färbte und beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrte, die sehr schnell Feuchtigkeit anzog. Der zurückbleibende Salmiak hielt hartnäckig Cyanäthyl zurück, welches sich beim Erhitzen sowohl für sich im Glasröhrchen, wie auch mit Kali durch seinen Geruch zu erkennen gab. In reinem Aether löste sich das Salz gar nicht. Darauf habe ich es durch Schwefelwasserstoff von dem stets darin gelösten Chlorsilber*) getrennt, abermals eingedampft und in einem Schiffchen durch einen trocknen Luftstrom bei 100° getrocknet. Das Schiffchen wurde in einem mit zwei Korken geschlossenen Röhrchen abgewogen.

*) Auch das Chlorteträthylammonium löst sehr bedeutende Mengen Chlorsilber auf.

0,291 Grm. gaben 0,251 Ḣ = 9,58 p. C. H und 0,352 = 32,99 p. C. C.

Es fand sich im Schiffchen nach der Verbrennung ch Kohle vor, die durch nicht hinlänglich geschmolzenes oxyd vor dem Sauerstoffgase geschützt worden war. 8 Grm. gaben 0,249 Ḣ = 9,58 p. C. H und 0,358 C̈ = 0 p. C. C. Als ich, um die Chlor- und Stickstoffbe-mung zu vereinigen, das Chlor mit einer heissen Lö-; von essigsaurem Silber zu bestimmen suchte, erhielt ein Chlorsilber, welches beim Trocknen ziemlich stark Cyanäthyl roch. Ich erhielt durch diese nicht ganz ige Bestimmung 40,06 p. C. Cl.

Bei längerem Erwärmen schied das Salz unter achem Geruch nach Cyanäthyl Flocken ab, von denen es trennen musste. Die folgenden Analysen (II) wurden einem vorher filtrirten Salze angestellt.

0,222 Grm. gaben 0,202 Ḣ = 10,10 p. C. H und 0,274 = 33,66 p. C. C.

Zu einer neuen Chlorbestimmung wurde andere, jedoch dieselbe Weise dargestellte Substanz (III) verwendet. mit salpetersaurem Silberoxyd entstehende, anfangs ige Niederschlag wurde beim Erwärmen pulverig und m erst nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure gewöhnliche Ansehen des Chlorsilbers an. Ich er-t von:

1,213 Grm. Substanz: 0,350 AgCl = 40,62 p. C. Cl.

Aus dem Filtrat vom Chlorsilber fällte ich das über-issige Silber, neutralisirte mit kohlensaurem Baryt, pfte ein und zog das Chlorbarium und den salpeter-ren Baryt mit absolutem Alkohol aus. Es gelang mir och nicht, das Salz quantitativ wiederzugewinnen, da h langem Auswaschen das Chlorbarium noch immer Kali den Geruch nach Cyanäthyl entwickelte. Ich konnte das Platinsalz einäschern. 0,260 desselben gaben 0,107 = 41,15 p. C. Pt.

Zusammenstellung.

| | 1a. | | 1b. | 1c. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 32,99 | (Verlust) | 33,90 | | 33,66 | |
| H | 9,58 | | 9,58 | | 10,10 | |
| Cl | | | | 40,06 | | 40,62 |

Nach der Berechnung entsprechen diese Zahlen folgenden Formeln:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 5C | 34,29 | 5C | 33,91 | 5C | 34,69 |
| 8H | 9,14 | 9H | 10,17 | 7H | 8,09 |
| 1Cl | 40,54 | 1Cl | 40,08 | 1Cl | 41,01 |
| 1N | 16,03 | 1N | 15,84 | 1N | 16,21 |

Die entsprechenden Platinsalze würden enthalten:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Pt | 38,40 | Pt | 38,21 | Pt | 38,51 |

Es scheint also die analysirte Verbindung ein Gemenge von zwei Salzen, vielleicht von $(C_4H_5)H_3NCl$ und von $C_6H_5N, HCl$ zu sein. Die letzte Berechnung entspricht einem aus gleichen Aequivalenten beider Salze bestehenden Gemenge. Das Platinsalz scheint Ammoniak enthalten zu haben.

Bei einer neuen Darstellung setzte ich dem Cyansilber und Jodäthyl eine grosse Menge Wasser hinzu, um die Krystalle so viel als möglich gelöst zu erhalten. Die klare Lösung destillirte ich im luftleeren Raume; das übergehende Cyanäthyl roch stark nach Blausäure. Durch Uebersättigung mit Salzsäure verschwand der Geruch und nach dem Verdunsten blieb ein Syrup, der beim Erkalten zu einer Krystallmasse, wie früher, erstarrte. Er löste sich leicht vollständig in absolutem Alkohol und war ganz frei von Salmiak. In der Kälte entwickelte das Salz zuerst den Aethylamingeruch, nachher in der Wärme den Gestank nach Cyanäthyl. Durch partielle Fällung mit Platinchlorid stellte ich mir vier Salze dar. Dieselben wurden mit absolutem Alkohol ausgewaschen, in heissem Wasser gelöst, durch Verdunsten an der Luft krystallisirt erhalten und darauf nochmals mit Alkohol gewaschen.

Das in der Retorte zurückgebliebene Cyansilber wurde mit Alkohol ausgezogen; derselbe löste neben einer Cyanverbindung noch viel Cyansilber auf, welches durch ver-

nnte Schwefelsäure unter Entwicklung von Blausäure fällt würde. Es scheint also die Basis an Cyanwasser-offsäure gebunden zu sein. Ich übersättigte mit Salz-ure und erhielt beim Verdampfen ein Salz, das ich mit tinchlorid fällte, welches aber nicht zur Analyse aus-chte. Es entwickelte in der Kälte mit K̇ den Aethyl-ingeruch, in der Wärme Cyanäthyl und zeigte unter m Mikroskop zwischen zwei Nicols polarisirende und olarisirende Krystalle.

Das Salz der I. Fällung wurde zur Analyse nochmals zwei Theile getrennt. Das zuerst krystallisirende Ia. wickelte bei der Behandlung mit Kali in der Kälte den ruch nach Aethylamin, in der Wärme den charakteristi-en nach Cyanäthyl. Unter dem Polarisationsmikroskop ren zweierlei Salze unterscheidbar.

**0,538** Grm. gaben **0,157** Ḣ = **3,24** p. C. H und **0,195** = **9,88** p. C. Ċ.

Das zuletzt krystallisirende Salz Ib. bildete schöne, ir grosse Krystallblätter, die mit Kali kein Aethylamin, r in der Wärme den Geruch nach Cyanäthyl entwickelten.

**0,833** Grm. gaben **0,308** Ḣ = **4,108** p. C. H und **0,336** = **11,00** p. C. Ċ.

Zu einer Platinbestimmung dieses Salzes fehlte mir aterial.

Das Salz der II. Fällung wurde ebenfalls in ein schwer d ein leicht lösliches getrennt. Das zuerst krystallisirte a. entwickelte mit Kali in der Kälte und Wärme den ruch nach reinem Aethylamin. Es roch nicht nach äthyl. Die Platinbestimmung bestätigte dies auch.

**0,284** Grm. gaben **0,111** Pt = **39,08** p. C.

IIb. zuletzt krystallisirt entwickelte nur ganz unbe-utenden Geruch nach Cyanäthyl.

**0,347** Grm. gaben **0,135** Pt = **38,90** p. C.

Die III. Fällung gab ein Platinsalz, das nur Aethyl-ain enthielt.

**0,451** Grm. gaben **0,177** Pt = **39,24** p. C.

Das Platinsalz der IV. Fällung gab wiederum ein reines Aethylaminsalz, welches beim Kochen mit Kali kein Cyanäthyl entwickelte.

0,444 Grm. gaben 0,174 Pt = 39,19 p. C.

Der zum Auswaschen dieses vierten Salzes dienende Alkohol hinterliess beim Eindampfen noch etwas chlorwasserstoffsaures Salz, welches mit Kali in der Kälte Aethylamin, in der Wärme den Geruch nach Cyanäthyl entwickelte Es reichte zu einer neuen Fällung mit Platinchlorid nicht aus.

Durch partielle Fällung gelang es mir also auch nicht, beide Basen zu trennen. Der erste und merkwürdiger Weise der zuletzt übrig bleibende Theil enthielten deutlich Cyanäthyl.

Zusammenstellung.

| | Ia. | Ib. | IIa. | IIb. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 9,88 | 11,00 | | | | |
| H | 3,24 | 4,11 | | | | |
| Pt | | | 39,08 | 38,90 | 39,24 | 39,19 |

Nach der Berechnung enthält in 100 Theilen:

| Das Aethylamindoppelsalz $C_4H_7N, HCl$ | | Ein Salz, in dem Cyanäthyl als Basis angenommen wird $C_6H_5N, HCl$ | | Ein Gemenge d. beiden vorhergehenden Salze zu gleichen Aequivalenten. | |
|---|---|---|---|---|---|
| 4C | 9,56 | 6C | 13,79 | 5C | 11,72 |
| 8H | 3,19 | 6H | 2,30 | 7H | 2,73 |
| 1Pt | 39,27 | 1Pt | 37,77 | 1Pt | 38,51 |
| 1N | 5,58 | 1N | 5,37 | 1N | 5,47 |
| 3Cl | 42,39 | 3Cl | 40,77 | 3Cl | 41,57 |

Es scheint also der grösste Theil der beiden zusammen krystallisirenden Platinsalze aus dem Aethylamindoppelsalze zu bestehen. Das Cyanäthyl ist vielleicht als Paarling in einer andern basischen Verbindung, die durch Kochen zerstört wird. Eine Trennung derselben vom Aethylamin auf eine andere Weise gelang mir bis jetzt noch nicht. Ich habe das Salzgemenge mit Silberoxyd zersetzt; das Filtrat schied beim Eindampfen sehr viel metallisches Silber ab, cyansäure nur schwach nach Aethyl-

amin. Der Geruch nach Cyanäthyl trat erst bei weiterem Erhitzen auf.

Die Chlorverbindung giebt mit Sublimatlösung einen weissen flockigen Niederschlag; das Filtrat hiervon setzt beim Erwärmen Quecksilberchlorür ab (dasselbe löst sich in Salzsäure unter Abscheidung von Metall und wird mit Alkalien schwarz). Bei weiterem Eindampfen scheiden sich Krystallblättchen ab, die beim Erhitzen nach Cyanäthyl riechen, aber mit Calomel verunreinigt sind. Der zuerst entstandene flockige Niederschlag, welcher viel Cyanäthyl enthält, zerlegt sich bei der Behandlung mit heissem Wasser in Quecksilberchlorür, welches indessen noch immer Cyanäthyl enthält und in eine Lösung, in welcher sich Aethylamin und Cyanäthyl befindet, die aber keine Krystalle absetzt. Dieselben lösen sich nicht in Alkohol.

Das Cyanäthyl scheint also nicht die reducirende Wirkung auszuüben, da der Geruch desselben neben Quecksilberchlorür erhalten bleibt. Derselbe verschwindet auch weder mit chromsaurem, noch mit übermangansaurem Kali, noch durch ein Gemenge von Bleisuperoxyd und Kali. Mit Jod giebt die salzsaure Basis in Wasser unlösliche Oeltropfen, die mit Kali noch Cyanäthyl entwickeln. Ein Gemenge von Kaliumeisencyanid und Eisenchlorid giebt mit der gelösten Basis nach kurzer Zeit einen blauen Niederschlag. Auch durch Salpetersäure wird der Geruch nach Cyanäthyl nicht zerstört. Ich habe das Salz mit dieser Säure eingedampft und erhielt bei höherer Temperatur den Geruch wieder. Bei dieser Gelegenheit beobachtete ich einmal, als die auf die Chlorverbindung einwirkende Salpetersäure eben verdampft war, eine schöne hellblaue Färbung, welche durch neuen Zusatz von Salpetersäure, ja selbst durch einen Tropfen Wasser verschwand, beim Verdunsten aber wieder erschien. Bei höherer Temperatur wurde die Farbe zerstört und der Geruch nach Cyanäthyl trat auf. Diese Reaction erinnerte mich an die Farben, welche manche Alkaloïde mit Salpetersäure hervorbringen. Ich konnte diese Färbung

jedoch nur mit dem Salze von der einen Darstellung ein zeugen.

Als ich die salzsaure Basis mit alkoholischer Kalilösung in einem geschlossenen Rohre längere Zeit erhitzte, war der Geruch nach Cyanäthyl zerstört. Es hatte sich jedoch nur Aethylamin gebildet und weder Propionsäure noch Ameisensäure oder Oxalsäure war zu entdecken.

Eine vollständige Kenntniss dieser Zersetzung des Cyanäthyls habe ich durch diese Versuche noch nicht erhalten. Zu einer quantitativen Bestimmung aller Produkte, unter denen sich vielleicht eine nicht flüchtige Basis befindet, sind grössere Mengen Material nöthig, als mir zur Verfügung standen.

---

Als ich auf ein Aequivalent Cyansilber zur Zersetzung zwei Aequivalente Jodäthyl nahm, so trat eine weitergehende Reaction ein. Die wässrige Lösung wurde schwerer wie Jodäthyl und unter derselben befand sich ein Syrup von brauner Farbe. Beim Oeffnen wurde eine sehr heftige Gasentwicklung und ein deutlicher Geruch nach Oxaläther, nicht nach Cyanäthyl, beobachtet. Die wässrige Lösung wurde durch Wasser getrübt, Jodsilber fiel in grosser Menge nieder und das nach dem Eindampfen unter Abscheidung von Jod (dasselbe rührte von freier Jodwasserstoffsäure her) zurückbleibende Salz entwickelte mit Kali eine flüchtige Basis, die weder nach reinem Ammoniak, noch nach Aethylamin und auch nicht nach Cyanäthyl roch.

Der unlösliche pechartige Syrup schmolz in kochendem Wasser unter Geruch nach Oxaläther und erstarrte nachher zu einer harten Masse. Das davon abgegossene Wasser roch gleichfalls nach Oxaläther und hinterliess beim Verdampfen das Salz einer neuen Basis, die aber durch Kochen mit Kali kein Cyanäthyl entwickelte; dasselbe trat erst beim Verkohlen auf. Salzsäure und Kali verhielten sich gegen den Syrup eben so wie Wasser. Derselbe entwickelte beim Erhitzen im Glaskölbchen sehr stark den

ruch nach Cyanäthyl und hinterliess nach dem Glühen
n Gemenge von Jodsilber und metallischem Silber.

Mit metallischem Zink wurde er zerlegt; Silber schied
h ab und in der wässrigen Lösung war ein Salz, das
t Kali keine Basis, bei höherer Temperatur jedoch einen
r starken Geruch nach Cyanäthyl entwickelte. Ohne
eifel ist dies eine Basis der vierten Hofmann'schen
ihe.

---

Die Darstellung von Cyanäthyl habe ich auch mit
pfercyanür und Cyanquecksilber versucht. Ersteres zer-
tzte, wenn es im Ueberschuss vorhanden war, bei Gegen-
rt von Wasser allerdings das Jodäthyl; beim Oeffnen
loch war nur der Geruch nach Blausäure wahrzunehmen.
der Lösung war neben freiem Jod die Jodverbindung
ier neuen Basis enthalten, die vielleicht aus der Ein-
rkung von Jodäthyl auf das frisch gebildete Cyanäthyl
tstanden war, weil letzteres sich nicht mit dem Cyan-
pfer wie mit dem Cyansilber verbinden konnte.

Mit trocknem Cyanquecksilber zersetzte sich Jodäthyl
i 100° nicht. Bei Gegenwart von Wasser jedoch bildete
ch bald rothes Quecksilberjodid. Das geruchlose Wasser
nterliess beim Eindampfen einen in Alkohol schwer
slichen Rückstand von gelblich-weisser Farbe, der beim
hitzen im Glasröhrchen Quecksilberjodid und stark
schendes Cyanäthyl entwickelte. Mit Kali wurde er
hwarz und roch nicht nach Cyanäthyl. Es ist dies
hrscheinlich eine ähnliche Doppelverbindung, wie ich
en mit Quecksilberchlorid erhalten habe.

Ich bin leider nicht im Stande, diese noch unvoll-
ndigen Arbeiten fortzusetzen.

---

# XLVII.
# Ueber Ultramarin.

In der Absicht, die Ursache der blauen Farbe des Ultramarins zu ermitteln, hat C. Stölzel (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVII, p. 35) eine Reihe Versuche mit blauem und grünem Ultramarin aus der Fabrik in Kaiserslautern angestellt, deren Resultate wir nachstehend mittheilen.

Die Streitfrage über die Nothwendigkeit oder Entbehrlichkeit eines geringen Eisengehalts im Ultramarin ist auch durch die Versuche des Verf. nicht erledigt; indess neigt er zu der Ansicht, dass die Annahme, der zufällige Eisengehalt der unreinen Materialien verschaffe den Fabrikanten stets eine gute Farbe, viel Unwahrscheinlichkeit habe.

Ausser den bekannten Bestandtheilen, die stets zur Bereitung des Ultramarins angewendet werden, nämlich Thon, Soda und Schwefel oder Glaubersalz und Kohle, setzen manche Fabrikanten vor oder nach dem Brennen noch andere Substanzen hinzu, z. B. statt Stein- oder Holz-Kohle Harz u. a. und in einer Probe fand der Verf. sogar eine mit Aether ausziehbare fettähnliche Substanz. Die aus der obengenannten Fabrik stammenden Proben waren aus Thon und schwefelsaurem Natron bereitet und frei von heterogenen Beimengungen.

Die Analyse wurde folgendermassen ausgeführt: zur Bestimmung der $\ddot{S}i$, $\ddot{S}$, $\ddot{A}l$, $\ddot{F}e$, $\dot{N}a$ und $\dot{C}a$ wurde die Probe in Salzsäure gelöst, wobei Schwefelwasserstoff entwich und Kieselsäure nebst Schwefel sich ausschieden. Die geringe Menge des der Thonerde beigemengten Eisenoxyds wurde in einer zweiten Probe durch Titriren mit übermangansaurem Natron ermittelt. Die Bestimmung des nicht als $\ddot{S}$ vorhandenen Schwefels geschah in einer dritten Probe durch längere Digestion mit heissem Königswasser in einem verkorkten Kolben. Das Chlor bestimmte man in einer vierten Probe, die mit Salpetersäure längere Zeit erwärmt und von der Kieselsäure abfiltrirt war.

Der grüne Ultramarin entsteht bekanntlich in der Regel bei der Darstellung des blauen U. zuerst, namentlich wenn die Materialien nicht in offenen Heerden, sondern in Töpfen erhitzt werden, und man wandelt die grüne Masse durch erneutes Abbrennen mit Schwefel in die blaue Handelswaare. Mitunter erhält man auch neben der grünen Farbe eine rothe, die aber sehr unbeständig ist.

Die Analysen beider Farbstoffe gaben folgende Zusammensetzung in 100 Th.

| | | Blauer U. | | Grüner U. |
|---|---|---|---|---|
| $\ddot{Al}$ | | 31,18 | | 30,11 |
| Fe | (0,71 $\ddot{Fe}$) | 0,50 | (0,7 $\ddot{Fe}$) | 0,49 |
| Ca | | 0,44 | | 0,45 |
| Na | (14,96 $\dot{Na}$) | 11,10 | (25,73 $\dot{Na}$) | 19,09 |
| $\ddot{Si}$ | | 38,11 | | 37,46 |
| $\ddot{S}$ | | 3,54 | | 0,76 |
| S | | 4,52 | | 6,08 |
| Cl | | 0,91 | | 0,37 |
| $\dot{Mg}, \dot{K}, \ddot{P}$ | | Spuren | | Spuren |
| | | 90,30 | | 94,81 |
| Sauerstoff | | 9,70 | | 5,19 |

Der Ausfall in den Analysen gab dem Argwohn Raum, dass gewisse Bestandtheile übersehen seien, indess zeigten wiederholte Untersuchungen, dass weder Gase, wie Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff, entschlüpft, noch dass auch andere organische Substanzen vorhanden seien. Der Verlust kann also nur aus Sauerstoff bestehen, von dem es unbestimmt bleibt, ob er theilweis mit Natrium, Eisen oder Schwefel verbunden war. Nimmt man alles Natrium als Natron und Eisen als Eisenoxyd an, so giebt die Analyse des blauen Ultramarins einen Verlust von 2,92 Sauerstoff an, und berechnet man diesen auf den gefundenen Schwefel, so würde daraus nahezu unterschweflige Säure resultiren.

Während die Analysen des blauen Ultramarins von verschiedenen Chemikern sehr von einander abweichen, stimmt die Analyse des grünen mit der von Elsner angestellten über einen grünen von anderer Fabrik ziemlich genau überein.

Vergleicht man die Zusammensetzung des blauen Ultramarins mit dem grünen, so ergiebt sich bei sonstiger Gleichheit der übrigen wesentlichen Bestandtheile im blauen eine absolute Abnahme des Schwefels und Natriums, dagegen eine Vermehrung der relativen Menge des Schwefels zum Natrium, eine Vermehrung der Schwefelsäure und eine Aufnahme von Sauerstoff. Letzteres ist besonders wichtig und erklärt die bekannten Erfahrungen, dass beim Erhitzen unter Zutritt der Luft erst die schöne blaue Färbung eintritt, dass beim Glühen in Töpfen der innerste Kern der Masse roth, die darum liegende Schicht grün und die äusserste an der porösen Tiegelwand liegende Schicht blau ist, dass endlich beim Entleeren des Inhalts der Töpfe die grüne Masse an der Luft plötzlich blau wird, indem sie verglimmt und schweflige Säure entwickelt.

Das Verhalten der beiden Ultramarine gegen verschiedene chemische Einwirkungen war Folgendes:

1) Gegen Hitze bei Abschluss der Luft. Blauer Ultr. in einem bedeckten Platintiegel über der Lampe mit doppeltem Luftzug zwei Stunden geglüht, wird blasser und nachher in einem Thontiegel einem starken zweistündigen Kohlenfeuer ausgesetzt fast ganz weiss, entwickelt dann mit Salzsäure nicht mehr Schwefelwasserstoff, sondern schweflige Säure. Im Platinschiffchen in einer hinten zugeschmolzenen Verbrennungsröhre erhitzt, giebt die Masse Schwefel und Schwefelsäure ab.

Wenn grüner Ultramarin eben so behandelt wird, so nimmt er eine dunkelblaue Farbe mit einem Stich ins Grüne an, welche selbst in mehrstündigem Feuer beständig ist. Salzsäure entwickelt dann daraus Schwefelwasserstoff.

2) Gegen starke Hitze bei Zutritt von Sauerstoff verhalten sich blauer und grüner Ultramarin gleich, indem beide ihre Farbe verlieren; was bekanntlich auch bei der Fabrikation manchmal eintritt, wenn unvorsichtig gefeuert wird. Mit der Hälfte Salpeter kann blauer Ultramarin erhitzt werden, ohne seine Farbe zu verlieren, mit mehr geschmolzen entfärbt er sich. Aehnlich verhält sich der

selbe gegen chlorsaures Kali, womit er, geschmolzen, rosenroth wird.

Grüner Ultramarin wird, in Sauerstoff erhitzt, erst blau und später farblos, mit chlorsaurem Kali verhält er sich eben so, mit Salpeter geschmolzen geht er aber schnell durch Gelb in Weiss über.

3) Glüht man blauen Ultramarin in schwefligsaurem oder Wasserstoffgas, so wird die Farbe zerstört, in Wasserstoff am schnellsten, indem Schwefel und Schwefelwasserstoff entweichen und die rückständige graue Masse entwickelt mit Säuren reichlich Schwefelwasserstoff und wird in oxydirender Flamme geglüht grün und dann wieder blau. Grüner Ultramarin erleidet dieselbe Veränderung, nur entweicht in Wasserstoff kein Schwefelwasserstoff.

4) Schwefel-, Salz-, Salpeter- und Essigsäure wie Chlor zerstören beide Ultramarine sogleich. Mit schmelzendem Aetzkali geht der blaue Ultramarin erst in eine graue, dann röthliche Masse über und wird bald weiss; grüner Ultramarin wird röthlich und dann weiss.

Kleine Mengen zinnoberrothen Ultramarins erhält man, wenn blauer oder grüner mit Kalium oder Natrium schwach erwärmt wird, in einiger Entfernung vom Metall. Die rothe Farbe verschwindet indess bei längerem Liegen an der Luft.

---

## XLVIII.

## Ueber blaues und grünes Ultramarin.

Zur Aufklärung über die Zweifel, welche noch rücksichtlich der rationellen Zusammensetzung des Ultramarins obwalten, hat E. Breunlin (Annalen d. Chem. u. Pharm. XCVII, 295) einige Proben blauen und grünen Ultramarins aus einer der berühmtesten deutschen Fabriken analysirt, deren Resultate folgende sind:

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\ddot{S}i$ | 37,405 | 40,909 | 38,476 | 36,316 | 36,585 | 38,393 | 38,792 |
| $\ddot{A}l$ | 29,990 | 24,188 | 28,450 | 25,881 | 25,053 | 27,379 | 28,272 |
| $\ddot{F}e$ | 1,322 | 0,500 | 0,653 | 3,062 | 0,907 | 0,629 | 0,889 |
| $\dot{N}a$ | 14,897 | 16,275 | 19,229 | 20,967 | 17,199 | 16,931 | 13,881 |
| Na | 2,852 | 3,174 | 1,901 | 2,115 | 3,186 | 5,290 | 5,535 |
| S a | 1,985 | 2,204 | 1,323 | 1,437 | 2,217 | 3,682 | 3,850 |
| S b | 7,102 | 8,449 | 4,877 | 5,818 | 8,680 | 3,490 | 5,718 |
| $\dot{C}a$ | 0,469 | 0,821 | 0,601 | 1,111 | 1,018 | 0,829 | 0,903 |
| $\ddot{S}$ | 2,337 | 1,307 | 3,071 | 2,676 | 1,987 | 0,518 | 0,582 |
| Thon | 2,833 | 1,461 | 2,040 | 2,344 | 2,796 | 1,699 | 0,963 |
| | 101,192 | 99,288 | 100,621 | 101,727 | 99,821 | 98,840 | 99,390 |

Die Analysen wurden so angestellt: 1) ein Theil, bei 100° getrocknet, wurde durch Salzsäure zersetzt, das Filtrat eingedampft und daraus, wie üblich, die Kieselsäure abgeschieden und in der Lösung $\ddot{F}e$ und $\ddot{A}l$ durch Ammoniak gefällt, dann $\dot{C}a$ durch oxalsaures Ammoniak und das Natron als schwefelsaures bestimmt. Der Rückstand von der Behandlung mit Salzsäure, welcher aus $\ddot{S}i$, S und Thon bestand, wurde durch Kali von der $\ddot{S}i$ befreit und diese wie gewöhnlich bestimmt. Beide Quantitäten $\ddot{S}i$ wurden vereinigt. 2) Ein anderer Theil Substanz wurde mit Soda und Salpeter geschmolzen und daraus nach Abscheidung der $\ddot{S}i$ die Schwefelsäure gefällt. 3) Ein dritter Theil wurde mit Salzsäure zersetzt und im Filtrat die ursprünglich vorhandene $\ddot{S}$ ermittelt. Da diese an $\dot{C}a$ gebunden ist, so kann man sie auch im wässerigen Ultramarinauszug bestimmen. 4) Eine geringe Menge U. wurde mit viel Wasser übergossen, etwas Stärkekleister, hierauf Salzsäure zugesetzt und das freigewordene HS durch Jodlösung (nach Bunsen) titrirt. Der so ermittelte Schwefel ist mit a, der als Schwefelmilch ausgeschiedene mit b bezeichnet. Aus dem gesammten Schwefelgehalt $S_a + S_b$ wurde das Na berechnet, und zwar in 1—5 als $NaS_5$, in 6 und 7 als $NaS_2$.

Die Schlüsse, die der Verf. aus seiner Arbeit zieht, sind in Bezug auf die Zusammengruppirung der einzelnen

Bestandtheile denen Elsners gleich, in Bezug auf die Beurtheilung der zur Substanz wesentlich nothwendigen denen Brunners und lassen sich folgendermassen formuliren:

1) Der Schwefel ist theils als Schwefelsäure, und zwar an Kalk gebunden, vorhanden in der Gestalt von unwesentlichen Beimengungen, Gyps, theils als Schwefelmetall und zwar Schwefelnatrium, genauer als Polysulphuret von Natrium.

2) Das Eisenoxyd ist völlig unwesentlich für die Bildung des Ultramarins, ebenso der Thon.

3) Das Natron wie die Thonerde (mit Ausnahme des Thons) sind an Kieselerde gebunden, und zwar wie sich aus den Sauerstoffverhältnissen ergiebt zu $\dot{N}a_2\ddot{S}i + 2\ddot{A}l\ddot{S}i$.

4) In dem blauen Ultramarin ist das vorige Doppelsilicat mit $NaS_5$ und in dem grünen mit $NaS_2$ vereinigt. Denn die Analysen (1—5) des blauen Ultr. ergeben einen Gehalt von $S_a : S_b = 1 : 4$, die des grünen (6) einen Gehalt $= 1 : 1$ und die des blaugrünen (7) einen Gehalt $= 1 : 1^1/_2$.

5) Aus dem Sauerstoffverhältniss des Natrons im Doppelsilicat zu dem im Polysulphuret des Natriums, letzteres als Natron berechnet, enthaltenen ergiebt sich, dass

im blauen Ultramarin $2(\dot{N}a_2\ddot{S}i + 2\ddot{A}l\ddot{S}i)$ auf $1NaS_5$ } komme.
im grünen „ $1(\dot{N}a_2\ddot{S}i + 2\ddot{A}l\ddot{S}i)$ „ $1NaS_2$ }

Das Silicat ist am ähnlichsten dem Nephelin, demnächst dem Nosean, Hauyn und Sodalith.

Directe Versuche, nach dieser Ansicht künstlichen Ultramarin darzustellen, hat der Verf. nicht ausgeführt.

# XLIX.

# Ueber die Bestimmung des Schwefels im Eisen und die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in Salpetersäure.

Die bekannte Methode, den Schwefel in metallischen Verbindungen durch Salpetersäure oder Königswasser zu oxydiren und die gebildete Schwefelsäure durch Barytsalz zu fällen, kann nach E. Ch. Nicholson u. Dav. S. Price (Philos. Magaz. (4) XI. No. 71. p. 169) wegen der Löslichkeit des schwefelsauren Baryts mit Irrthümern behaftet sein. Es enthält nämlich oft die Salpetersäure und Salzsäure kleine Mengen Schwefelsäure, die in der verdünnten Säure durch Barytsalz nicht angezeigt wird, und dieser Betrag an Schwefelsäure scheidet sich später mit aus, wenn die Flüssigkeit abgedampft oder neutralisirt wird. Andererseits kann aber ein Verlust an Schwefelsäure eintreten, wenn nur die saure Flüssigkeit, namentlich die salpetersaure, mit Barytsalz gefällt wird, ohne zu neutralisiren oder abzudampfen, denn dann bleibt schwefelsaurer Baryt in Lösung.

Um den Schwefel im Gusseisen zu ermitteln, zersetzen daher die Verf. das Eisen durch Salzsäure leiten, das Gas durch eine mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung von Bleizucker und berechnen aus dem Gewicht des gefällten, gewaschenen und getrockneten Schwefelbleis den Schwefel*). Der Rückstand von der Digestion des Eisens,

*) Dieses Verfahren kann nicht wohl angewendet werden, da sich PbS auf dem Filtrum oxydirt (s. H. Rose in Pogg. Ann. XCI, 110) und ausserdem wahrscheinlich der Kohlenwasserstoff aus dem Gusseisen in Bleisalzen einen schwarzen Niederschlag erzeugt, der organische Substanzen enthält. Es zerlegt sich nämlich der gut ausgewaschene schwarze Niederschlag beim Erhitzen unter Abschluss der Luft unter Absatz eines brenzlich riechenden Produkts und mit verdünnter Salzsäure unter Entwickelung des bekannten üblen Geruchs, der beim Lösen des Eisens in Säure bemerkbar ist. W.

mit Salpeter und Soda geschmolzen, gab in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung durch Chlorbarium kaum eine Spur Trübung.

Die Differenzen im Schwefelgehalt, welche sich bei Anwendung der Salpetersäure (und zwar reiner), und andererseits bei Anwendung der von den Verf. vorgeschlagenen Methode ergeben, sind in nachstehender Tabelle zu übersehen:

| Graues Roheisen von verschiedenen Hütten. | Procentiger Schwefelgehalt durch $\dot{Ba}\ddot{S}$. | durch PbS. |
|---|---|---|
| I | 0,32 | 0,10 |
| II | 0,28 | 0,044 |
| III | 0,52 | 0,055 |
| IV | 0,72 | 0,081 |
| V | 0,45 | 0,036 |

Es ist zu bemerken, dass das mit Salpetersäure oxydirte Eisen zur Trockne gedampft, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure erschöpft und das Filtrat mit Chlorbarium versetzt wurde.

In Bezug auf die Löslichkeit des $\dot{Ba}\ddot{S}$ in Salpetersäure haben die Verfasser eine Reihe Versuche angestellt, die in folgender Uebersicht zusammengestellt sind.

Das zu den Versuchen dienende $\dot{K}\ddot{S}$ wurde in Wasser gelöst, dann mit Salpetersäure versetzt und hierauf mit einem gleich grossen Volum Chlorbariumlösung, welche ungefähr zwanzigmal so viel Baryt enthielt, als zur Fällung der Schwefelsäure nöthig war.

| Reihenfolge der Versuche. No. | Anzahl der C. C. Salpetersäure von 1,360 spec. Gew. | C. C. Wasser. | Schwefelsaures Kali. | Beobachtung. |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 14 | 14 | Entsprechend 0,013 Grm. $\dot{Ba}\ddot{S}$. | Nach kurzer Zeit starker Niederschlag von $\dot{Ba}\ddot{N}$. |
| 2. | „ | 28 | | Wie in 1, aber weniger stark. |
| 3. | „ | 56 | | Kein Niederschlag nach 16 Stunden. |
| 4. | „ | 84 | | Eben so. |
| 5. | „ | 112 | | |
| 6. | „ | 168 | | |
| 7. | „ | 14 | Entsprechend 0,027 Grm. $\dot{Ba}\ddot{S}$. | Wie in No. 1. |
| 8. | „ | 28 | | Nur Trübung durch $\dot{Ba}\ddot{N}$. |
| 9. | „ | 56 | | Kein Niederschlag nach 16 Stunden. |
| 10. | „ | 84 | | |
| 11. | „ | 168 | | |
| 12. | „ | 14 | Entsprechend 0,04 Grm. $\dot{Ba}\ddot{S}$. | Wie in No. 1. |
| 13. | „ | 28 | | Trübung durch $\dot{Ba}\ddot{S}$ nach 10 Stunden. |
| 14. | „ | 56 | | Kleiner Niederschlag von $\dot{Ba}\ddot{S}$ nach 10 Stunden. |
| 15. | „ | 168 | | |
| 16. | „ | 560 | | Keine Reaction nach 16 Stunden. |
| 17. | 28 | 28 | | Nach einigen Minuten fiel $\dot{Ba}\ddot{N}$. |
| 18. | „ | 56 | | Nach 16 Stunden kein Niederschlag. |
| 19. | „ | 112 | | |
| 20. | 14 | 28 | Entsprechend 012, Grm. $\dot{Ba}\ddot{S}$. | Nach einigen Minuten bestimmbarer Niederschlag von $\dot{Ba}\ddot{S}$. |
| „ | „ | 14 | | Wie in 20, aber auch Niederschlag von $\dot{Ba}\ddot{N}$. |

In den Versuchen 1—15 wurde nachher noch Chlorbarium hinzugefügt und nach 14 Stunden fand sich Folgendes:

in 1 und 2 hatte sich die Menge des $\dot{Ba}\ddot{\ddot{N}}$ vermehrt
in 3 war ein Niederschlag von ($\dot{Ba}\ddot{\ddot{N}}$) entstanden
} alle lösten sich in der Hitze;

in 4, 5 und 6 war eine Trübung durch $\dot{Ba}\ddot{\ddot{S}}$;
in 7—15 fand sich ein Niederschlag von $\dot{Ba}\ddot{\ddot{S}}$;
in 19 fiel ein reichlicher Niederschlag von $\dot{Ba}\ddot{\ddot{S}}$, als ein Ueberschuss von Chlorbarium zugesetzt wurde.

Hieraus ergiebt sich der Einfluss der Menge des Chlorbariums auf die Ausfällung der Schwefelsäure. Ob andere Salze eben so wirken, ist nicht untersucht.

Die Verf. fanden auch, dass $\dot{Ba}\ddot{\ddot{S}}$ in verdünnter Salzsäure und Königswasser löslich sei, wiewohl nicht so beträchtlich als in Salpetersäure.

---

## L.

## Ueber die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in Säuren.

Das Resultat der Versuche von G. Calvert (*Chem. Gaz.* No. 319. p. 57) über diesen Gegenstand lehrt, dass die Löslichkeit des $\dot{Ba}\ddot{\ddot{S}}$ nicht blos durch das Volum einer Säure von bestimmtem spec. Gew. und die Natur der angewandten Salze, sondern auch durch die relative Menge der vorhandenen Substanz wesentlich beeinflusst wird. Wir geben die ermittelten Thatsachen nachstehend in Form von tabellarischen Uebersichten.

## Tafel I.

| Anzahl der Volum. d. Salpetersäure von 1,167 spec. Gew. | Anzahl der Volum. des hinzugefügten Wassers. | Spec. Gew. des Volums der Säure. | Gewichtsmenge des in der Säure gelösten $\dot{K}\ddot{S}$. | Gewichtsmenge des zugesetzten $\dot{B}a\ddot{N}$, vorher in 20 Grm. $\dot{H}$ gelöst. | Der Niederschlag erschien | Gewichtsmenge des gefällten $\dot{B}a\ddot{S}$. | Gewichtsmenge des gelösten $\dot{B}a\ddot{S}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 20 | 1,167 | 3,34 | 5,00 | 3 Min. | 4,28 | Ungefähr im Durchschnitt 0,1 Grm. |
| 20 | 40 | 1,120 | „ | „ | „ | 4,34 | |
| 20 | 60 | 1,085 | „ | „ | „ | „ | |
| 20 | 80 | 1,067 | „ | „ | „ | „ | |
| 20 | 100 | 1,057 | „ | „ | „ | 4,35 | |
| 20 | 120 | 1,050 | „ | „ | „ | 4,35 | |
| 20 | 140 | 1,044 | „ | „ | „ | 4,36 | |
| 20 | 160 | 1,039 | „ | „ | „ | „ | |
| 20 | 180 | 1,035 | „ | „ | „ | „ | |
| 20 | 200 | 1,032 | „ | „ | „ | 4,38 | |

## Tafel II.

| Anzahl der Volumina. | Entsprechendes Gewicht der Salpetersäure von 1,167 sp. G. | Gewichtsmenge des $\dot{K}\ddot{S}$. | Gewichtsmenge des $\dot{B}a\ddot{N}$. | Gewichtsmenge des zu bildenden $\dot{B}a\ddot{S}$. | Der Niederschlag erschien | Menge des gelösten $\dot{B}a\ddot{S}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 40 | 466,8 | 3,34 | 5,00 | 4,46 | sogleich | 0,02 |
| 80 | 933,6 | „ | „ | „ | nach 20 Min. | 1,29 |
| 120 | 1400,4 | „ | „ | „ | nach 2 Stund. | 2,34 |
| 160 | 1867,2 | „ | „ | „ | „ 8½ „ | 3,66 |
| 200 | 2334, | „ | „ | „ | „ 24 „ | |
| 240 | 2800,8 | | | | | |
| 280 | 3267,6 | | | | | |
| 320 | 3734,4 | | | | nicht mehr | |
| 360 | 4201,2 | | | | | |
| 400 | 4668,0 | | | | | |

## Tafel III.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 40 | 466,8 | 5,12 | 8,00 | 7,13 | sogleich |
| 80 | 933,6 | „ | „ | „ | nach 2 Minuten |
| 120 | 1400,4 | „ | „ | „ | „ 14 „ |
| 160 | 1867,2 | „ | „ | „ | nach 1 Stunde |
| 200 | 2334, | „ | „ | „ | „ 1 „ 15 Min. |
| 240 | 2800,8 | „ | „ | „ | „ 4 „ |
| 280 | 3267,6 | „ | „ | „ | „ 8 „ |
| 320 | 3734,4 | „ | „ | „ | „ 21 St. (bloss trübe) |
| 360 | 4201,2 | „ | „ | „ | nicht mehr in 24 St. |
| 400 | 4668,0 | „ | „ | „ | |

## Tafel IV.

| Anzahl der Columna. | Entsprechendes Gewicht der Salpetersäure von 1,167 spec. Gew. | Gewichtsmenge des gefällten $\dot{B}a\ddot{S}$. | Gewichtsmenge des gelösten $\dot{B}a\ddot{S}$. | Menge des in 1000 Theilen gelösten $\dot{B}a\ddot{S}$. |
|---|---|---|---|---|
| 40 | 466,8 | 6,86 | 0,27 | 0,591 |
| 80 | 933,6 | 5,63 | 1,50 | 1,615 |
| 120 | 1400,4 | 4,66 | 2,47 | 1,767 |
| 160 | 1867,2 | 3,22 | 3,91 | 2,099 |
| 200 | 2334,0 | 2,33 | 4,80 | 2,059 |
| 240 | 2800,8 | 1,10 | 6,03 | 2,155 |
| 280 | 3267,6 | 0,14 | 6,99 | 2,141 |

## Tafel V.

| ichtsmengen Salpetersäure von 7 spec. Gew. | Gewichtsmenge des k $\ddot{S}$. | Gewichtsmenge des $\dot{B}a\ddot{N}$. | Gewichtsmenge des zu bildenden $\dot{B}a\ddot{S}$. | Der Niederschlag erschien |
|---|---|---|---|---|
| 466,8 | 0,753 | 1,121 | 1,00 | nach 12 Stunden |
| 933,6 | 0,753 | 1,121 | 1,00 | gar nicht |
| 466,8 | 3,34 | 5,00 | 4,46 | sogleich |
| 933,6 | 3,34 | 5,00 | 4,46 | nach 2 Stunden |
| 466,8 | 5,12 | 8,00 | 7,13 | sogleich |
| 933,6 | 5,12 | 8,00 | 7,13 | nach 2 Minuten |

Es ergiebt sich aus den Versuchen, dass 1000 Theile petersäure von 1,167 spec. Gew. ungefähr 2 Thle. $\dot{B}a\ddot{S}$ en und 1000 Th. Säure von 1,032 noch 0,062 Th. $\dot{B}a\ddot{S}$, hrend die letztgenannte Menge Barytsalz 50,000 Theile sser zur Lösung braucht.

---

# LI.

# nwirkung des phosphorsauren Natrons auf Flussspath in der Glühhitze.

In der Absicht, auf einfache Weise vielleicht Fluor rium zu gewinnen, liess H. Briegleb (Ann. d. Chem. Pharm. XCVII, 95) phosphorsaures Natron und Flussath in der Rothgluth auf einander einwirken, und zwar dem Atomverhältniss von $\dot{N}a_3\ddot{P}$ zu 3CaF. Die aus $2^1/_2$

Theilen $\dot{N}a_2\dddot{P}$, 1 Th. $\dot{N}a\ddot{C}$ und $2^1/_4$ Th. CaF bestehende Masse schmolz im hessischen Tiegel und lieferte nachher ausgegossen eine krystallinische, harte, klingende, röthlichgraue Schmelze, auf welcher der zuletzt ausgeflossene Antheil ein Haufwerk kleiner Krystallnadeln von Apatit bildete. Die fein gepulverte Schmelze wurde in einem Silberkessel mit Wasser ausgekocht, gab aber an dieses nur wenig Fluornatrium, dagegen viel phosphorsaures Salz ab. Nicht besser war das Resultat, als die Mischungsverhältnisse dahin abgeändert wurden, dass man (in Atomen angegeben) $\dot{N}a_2\dddot{P}$, 2CaF und $\dot{C}a$ oder 10CaF, $3\dot{N}a_2\dddot{P}$ und $3\dot{N}a\ddot{C}$ zusammen erhitzte, und noch weniger günstig wirkte die Substitution von phosphorsaurem Kali an die Stelle des Natronsalzes.

Die Ursache der wider Erwarten geringen Ausbeute an Fluornatrium war in der Entstehung eines Doppelsalzes zu suchen, welches beim Digeriren der Schmelze mit Wasser in gelinder Wärme in Lösung geht und beim Verdampfen im Wasserbad in wasserhellen regelmässigen Octaëdern sich ausscheidet. Bisweilen bilden sich so grosse Krystalle aus, dass ein Theil des nicht abfiltrirten Schlammes der Schmelze in ihre Umgrenzung mit hineingezogen wird und man dann Gebilde wie die bekannten Kalkspathkrystalle von Fontainebleau bekommt. Kocht man die Lösung fortdauernd ein, so scheiden sich beim Erkalten nur wenige Octaëder aus und es krystallisirt hauptsächlich Fluornatrium.

Die Krystalle des Doppelsalzes sind hart, schwer in Wasser löslich, schmelzen im Krystallwasser und schmecken alkalisch. Sie bestehen aus $\dot{N}a_3\dddot{P} + NaF + 24\dot{H}$, haben ein spec. Gew. $= 2{,}2165$ bei $+25^0$ C. und lösen sich in 1,74 Th. Wasser von $+70^0$ und in 8,31 Th. Wasser von $+25^0$.

Die Phosphorsäure wurde theils an Magnesia, theils an Silberoxyd gebunden, das Fluor als Fluorcalcium bestimmt. Man fällte das in Wasser gelöste Salz mittelst Chlorcalcium, zersetzte das Kalksalz mit Schwefelsäure und zog die Phosphorsäure durch Alkohol aus. Andererseits wurde die wässerige Lösung des Salzes mit $\dot{A}g\ddot{N}$

fällt, das Filtrat durch ein wenig Salzsäure vom überflüssigen Silber befreit und dann mit Chlorcalcium gefällt, nachdem es zuvor durch $\dot{N}a\ddot{C}$ schwach übersättigt war. Der Niederschlag von $CaF$ und $\dot{C}a\ddot{C}$ wurde geglüht, mit Kieselsäure zur Trockne gedampft und mit Wasser ausgezogen, wobei kein $CaF$ mit durchs Filter ging.

Das Natron wurde in der ersten Probe als Chlornatrium bestimmt. Die Analyse ergab

| | | | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|
| $\dot{N}a$ | 21,77 | | | 22,04 |
| $Na$ | 5,38 | | | 5,45 |
| $\dddot{P}$ | 17,09 | 17,29 | | 16,82 |
| $F$ | — | 4,45 | | 4,50 |
| $\dot{H}$ | 52,25 | 52,12 | 51,79 | 51,19 |

Dieses Salz bildet sich auch, wenn fein gepulverter Wavellith mehrere Tage mit phosphorsaurem und Aetznatron in gelinder Wärme digerirt wird, oder wenn man die Bestandtheile unmittelbar zusammenmischt.

Mit phosphorsaurem Kali und Fluorkalium bildet sich eine analoge Verbindung; eben so wenig mit Ammoniak.

Die Arsensäure liefert mit Natron und Fluornatrium eine dem Phosphat correspondirende Verbindung, welche aber häufiger in undurchsichtigen Krystallen sich ausscheidet. Dieselben haben ein spec. Gew. = 2,849 bei 25° C., lösen sich in 1,998 Th. Wasser von + 75° und in 5 Th. von + 25° und bestehen aus $\dot{N}a_3\ddot{\dddot{A}}s + NaF + 24\dot{H}$.

Die Analyse wurde so ausgeführt: nach dem Entwässern wurde das Fluor des Salzes durch Schwefelsäure verjagt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit $\ddot{S}$ behandelt, mit $HS$ gefällt, das ausgeschiedene $\dddot{A}s$ mit Königswasser in $\ddot{\dddot{A}}s$ verwandelt, und diese als Magnesiasalz gewogen. Im Filtrat von $\dddot{A}s$ ermittelte man das Natron als schwefelsaures. Der Wassergehalt des Salzes ergab sich aus dem Glühverluste.

Resultat:

| | | | | | | Berechn. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\dot{N}a$ | 19,25 | | | | | 19,96 |
| Na | 4,75 | | | | | 4,93 |
| $\ddot{A}s$ | 25,04 | | | | | 24,68 |
| F | | | | | | 4,08 |
| $\dot{H}$ | 46,35 | 46,32 | 46,39 | 46,03 | 46,32 | 46,35 |

# LII.

# Ueber ein vortheilhaftes Verfahren zur Gewinnung des Lithions aus Lepidolith.

Von

**Karl Ritter v. Hauer,**

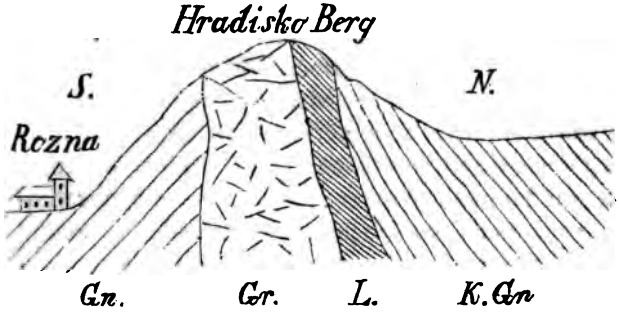
Vorstand d. Laboratoriums d. k. k. geologischen Reichsanstalt.

Das Kaiserthum Oesterreich besitzt einige merkwürdige Fundstätten für sonst im Allgemeinen selten vorkommende Metalle. So zu Felsöbanya und Nagyag in Siebenbürgen für Tellurerze, Joachimsthal in Böhmen für Uranerze etc. Ein ähnlicher ausgezeichneter Fundort für Lithium ist das massenhafte Vorkommen von Lepidolith am Berge Hradisko bei Rozna in Mähren. Der lithionhaltige Glimmer ist daselbst in mächtigen Felsblöcken dem Gneisse eingelagert*), so dass hier wohl viele Centner Lithion an einem Punkte sich aufgehäuft befinden, während es anderwärtig nur spärlich zerstreut aufgefunden wird.

Der k. k. Bergrath und Assistent an der geologischen Reichsanstalt, Herr F. Foetterle, hatte im Laufe seiner geologischen Bereisungen die genannte Fundstätte besucht und die localen Verhältnisse genau studirt. In Anbetracht

*) Mittheilungen der k. k. mährisch-schlesischen Gesellschaft zur Beförderung der Landeskunde. Jahrgang 1823. IV. Heft. S. 3. Wenzel Hruschka über den Lepidolith von Rozna.

der wenigen Notizen, welche über das Vorkommen des Lepidolithes zu Rozna bekannt gemacht wurden, dürfte es von Interesse sein, die folgenden näheren Angaben, welche ich einer freundlichen Mittheilung des Herrn Foetterle verdanke, anzuführen. Der Lepidolith kommt im Gebiete der krystallinischen Schiefer des südwestlichen Mähren in der Nähe von Bystrzitz bei Rozna vor. Auf der Nordseite des letztgenannten Ortes erhebt sich ein beinahe ganz isolirter Hügel, der Berg Hradisko, auf der Südseite aus glimmerreichem, auf der Nordseite aus feldspathreichem Gneise bestehend. Die Kuppe des Hügels bildet ein mehrere Klafter mächtiger Gang von sehr grobkörnigem Granit, der schwarzen und rothen Turmalin, Zinnerz, Wolfram, Apatit und andere Mineralien führt. Dieser Gang-Granit durchsetzt den Gneiss in einer westöstlichen Streichungsrichtung mit einem nördlichen steilen Fallwinkel, und ist auf der West- wie auf der Ostseite des Hügels aufgedeckt. Auf der Nordseite oder im Hangenden wird derselbe vom Gneise durch den rothen Lepidolith getrennt, der demnach hier als Salband des Ganggranites erscheint, wie aus der nebenstehenden Figur ersichtlich ist.




Der Lepidolith ist vom Ganggranit ziemlich scharf geschieden, denn nirgends ist ein allmählicher Uebergang sichtbar. Nur hin und wieder sind Lepidolithbruchstücke im Granit und umgekehrt bemerkbar. Auf der Ostseite des Berges ist der Ganggranit und Lepidolith durch einen kleinen Steinbruch aufgeschlossen, wo früher der Lepido-

lith zur Streusanderzeugung genommen wurde, und wo die obigen Verhältnisse sehr deutlich wahrzunehmen sind. Hier beträgt die ganze Mächtigkeit desselben bei anderthalb Klafter. Wie weit dieses Salband von Lepidolith jedoch den Ganggranit in der Streichungsrichtung begleitet, ist nicht wahrnehmbar, da Gulturland weitere Beobachtungen hindert. Grüner Lepidolith ist sehr selten, und nur an der Grenze zwischen diesem und dem Granit, nicht aber in dem letzteren eingeschlossen bemerkbar.

Die bisher bekannten Methoden zur Gewinnung des Lithions aus dem Lepidolith sind in hohem Grade zeitraubend und wegen Aufwand bedeutender Quantitäten von Säuren und anderen Reagentien auch kostspielig, so dass Lithionsalze noch immer zu den theuersten chemischen Präparaten gehören. Ich führte sonach eine Reihe von Versuchen durch zu dem Zwecke, eine Vereinfachung des complicirten Processes aufzufinden, welche auch nebstdem eine möglichste Kostenersparniss gestatten sollte, um den reichen Schatz lithionhaltigen Glimmers, den wir in Mähren besitzen, der Wissenschaft und praktischen Verwendung zugänglich zu machen. Als ein sehr geeignetes Mittel zur Zerlegung des Minerals ergab sich schwefelsaure Kalkerde oder der im Handel höchst billig vorkommende Gyps. Der fein gepochte Lepidolith wurde mit etwas mehr als seiner halben Gewichtsmenge Gyps gut gemengt und in einem hessischen Tiegel einer zweistündigen Rothglühhitze ausgesetzt. Nach dem Erkalten wurde die fest zusammengebackene, jedoch nicht geschmolzene Masse mit heissem Wasser ausgelaugt und durch Decantiren von dem unlöslichen Rückstande getrennt. Die Lösung enthielt fast die ganze Menge des im Lepidolithe enthalten gewesenen Kali, Lithion und Mangan, welche sich mit dem Gyps wechselseitig zu schwefelsauren Salzen zersetzt hatten. Ausserdem enthielt die Lösung eine geringe Menge Thonerde und die der Löslichkeit im Wasser entsprechende Menge Gyps.

Schon durch dieses erste Resultat war demnach der beabsichtigte Zweck der Hauptsache nach erreicht, da die

fernere Isolirung des Lithions von den angeführten, in der Lösung noch enthaltenen Beimengungen keinen weiteren Schwierigkeiten unterliegt. Die Lösung wurde nunmehr durch Eindampfen auf ein möglichst kleines Volum gebracht, da das schwefelsaure Lithion ein in Wasser leicht lösliches Salz ist. Hiebei krystallisirt ein beträchtlicher Theil des in Wasser viel weniger löslichen schwefelsauren Kali heraus, so wie auch fast alle schwefelsaure Kalkerde. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak, etwas Schwefelammonium und oxalsaurem Ammoniak versetzt. Nach der Trennung von dem hierdurch entstandenen Niederschlage, der aus Thonerde, Schwefelmangan und oxalsaurer Kalkerde besteht, wurde unter Erwärmung mittelst kohlensaurem Ammoniak, das Lithion als kohlensaures Salz gefällt, und mit kaltem Wasser gewaschen. Zur völligen Reinigung von Kali ist es gut, die letzte Operation noch einmal zu wiederholen, durch Auflösen des kohlensauren Lithions in einer Säure und abermaliges Fällen mit kohlensaurem Ammoniak.

Die Ausbeute, welche man nach diesem Verfahren erhält, ist beträchtlich und nähert sich sehr dem wirklichen Gehalte an Lithion im Lepidolithe. Die Kosten sind mässig, denn sie reduciren sich so ziemlich auf das Brennmaterial, welches hiebei in Verwendung kommt. Spätere Versuche werden lehren, ob das Glühen der mit Gyps gemischten Masse im Flammofen genügt, wodurch die Anwendung der Tiegel entbehrlich würde und eine weitere Ersparung auch an Brennmaterial erzielt werden könnte.

Wien, am 21. Juni 1856.

# LIII.

# Ueber Kobaltverbindungen.

In seinen Beiträgen zur Kenntniss der Kobaltverbindungen etc. giebt Ph. Schwarzenberg (im Auszug: Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVII, p. 211) folgende Notizen über krystallisirtes Kobaltoxyduloxyd, kobaltsaures Kali.

Wenn eine Ammoniak und Salmiak haltende Lösung von oxalsaurem Kobaltoxydul verdampft und der trockne Rückstand im offenen Platintiegel geglüht wird, so bildet sich zuerst nach Zersetzung der Oxalsäure Kobaltchlorür und dann nach längerem Glühen geht auch Chlor fort. Der Rückstand giebt an concentrirte kochende Salzsäure nur einen Theil Kobalt unter Chlorentwicklung ab und ein anderer Theil bleibt in Gestalt grauschwarzer metallglänzender mikroskopischer Oktaëder zurück. Diese sind $\dot{C}o\ddot{\dot{C}}o$, wie die Analyse zeigt.

In 100 Theilen bestehen sie aus:

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| Co | 73,86 | 73,44 |
| O | 26,37 | 26,56 |

Sie lösen sich nicht in kochender Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser, aber vollständig, wiewohl schwer, in concentrirter Schwefelsäure, leicht in schmelzendem, zweifach-schwefelsauren Natron. Der Magnet zieht sie nicht, sie sind spröde, hart, leicht zerreiblich und geben einen schwarzen Strich.

Dieselben Krystalle bilden sich, wiewohl stets nur in geringer Menge, auch noch auf folgende Arten: Wenn trocknes Kobaltchlorür in einem Strom trockner Luft oder trocknen Sauerstoffs oder im Gemenge mit chlorsaurem Kali oder Braunstein geglüht wird, wenn trocknes Kobaltchlorür, mit Salmiak gemengt, eben so behandelt wird, endlich wenn Kobaltoxyd und Salmiak in Sauerstoffgas erhitzt werden. Wird Kobaltchlorür in Wasserdampf geglüht, so entweicht Salzsäure und es bleibt nur amorphes, in concentrirter Salzsäure leicht lösliches Oxydul zurück.

Die krystallinische Verbindung des Oxyduloxyds bildet sich nur, wenn die Hitze einen gehörigen Grad erreicht hat, andernfalls entsteht nur die amorphe, in Salzsäure unter Chlorentwicklung lösliche Verbindung.

Die Verbindung, welche der Verf. *kobaltsaures Kali* nennt, erhält man am besten durch Schmelzen von 6—8 Th. Kalihydrat mit 1 Th. kohlensauren Kobaltoxyduls; sie bildet sich aber auch, wenn man statt des letztern das Oxydul oder Oxyduloxyd nimmt. Anfangs wird die schmelzende Masse blau, bei stärkerem Wasserverlust des Kalis und Zutritt der Luft braun, und wenn die Hitze dann eine Zeit lang bei der Temperatur des verdampfenden Kalis erhalten war, scheidet sich beim Erkalten der Schmelze eine krystallisirte Verbindung aus, die durch Behandlung mit Wasser rein dargestellt werden kann. War lange geglüht, so ist alles Kobalt in diese Verbindung übergegangen und das überschüssige Kali zu Superoxyd geworden, sonst scheidet sich beim Uebergiessen der Masse mit Wasser etwas Kobaltoxyd in braunen Flocken aus und es entwickelt sich kein Sauerstoff, weil kein Kaliumsuperoxyd sich gebildet hatte.

Die krystallisirte Verbindung, welche dünne sechsseitige Tafeln und andere rhombische Formen darbietet, ist schwarz, weich und metallglänzend, unlöslich in Wasser und kalter verdünnter Salzsäure, leicht löslich in concentrirten Säuren, in Salzsäure unter Chlorentwicklung. Sie verliert bei 120 — 130° etwa 18 p. C. Wasser und behält bei 200° noch so viel davon, um mit Kali das Hydrat zu bilden. Schwach (bis 200°) erhitzt, reagirt dieselbe noch nicht alkalisch, aber nach starkem Erhitzen zieht Wasser das Kali aus.

Die Analyse geschah durch Glühen in einem Gemenge trocknen Kohlenoxyd- und Kohlensäuregases, wobei das Wasser aufgefangen wurde, das entstandene kohlensaure Kali wurde nach dem Auslaugen in schwefelsaures verwandelt und der Rückstand von etwaigen Beimengungen von Kohle und Silber befreit.

Die Analysen der bei 100° (I.) und der bei 130° (II.) getrockneten Verbindung gaben folgendes Resultat:

| | I. | | | | II. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Gefunden. | | | Berechnet. | Gefunden. | | Berechnet. |
| Co | 57,48 | 55,55 | 56,39 | 57,75 | 57,23 | 58,11 | 58,91 |
| O | 26,05 | 25,62 | 25,82 | 26,11 | 26,42 | 26,33 | 26,62 |
| $\dot{K}$ | 10,62 | 13,96 | 11,55 | 10,27 | 12,71 | 10,74 | 10,47 |
| $\dot{H}$ | 5,80 | 4,34 | 6,11 | 5,87 | 3,46 | 4,77 | 4,00 |

Daraus entwickelt der Verf. die Formeln für I.:

$$\dot{K}(Co_3O_5)_3 + 3\dot{H}$$

und für II.:

$$\dot{K}(Co_3O_5)_2 + 2\dot{H}.$$

Er spricht die Vermuthung aus, dass bei längerem Schmelzen ein Theil Kali sich in Superoxyd verwandle, aus der Verbindung austrete und durch eine äquivalente Menge Wasser ersetzt werde.

Die gefundenen Zahlen der einzelnen Bestandtheile in den Analysen weichen oft so beträchtlich von den berechneten Werthen ab, dass neue Untersuchungen über diese Verbindung wünschenswerth sind.

---

# LIV.

## Versilberung und Vergoldung von Glas.

Nach J. Liebig (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVIII, 132) erhält man eine dauerhafte Versilberung von Glas auf folgende Art:

Man fertigt eine ammoniakalische Lösung salpetersauren Silberoxyds, welche in 200 C. C. Wasser 10 Grm. geschmolzenes $\dot{A}g\ddot{N}$ enthält, setzt dazu nicht mehr Ammoniak, als für eine klare Lösung nöthig ist und hernach 450 C. C. einer Natronlauge von 1,035 spec. Gewicht. Den hierbei entstehenden schwarzbraunen Niederschlag löst

man durch Zusatz von Ammoniakflüssigkeit wieder auf, bringt das Volum der Mischung auf 1450 C. C., fügt so viel von einer verdünnten salpetersauren Silberoxydlösung hinzu, dass ein bleibender grauer Niederschlag entsteht, und verdünnt schliesslich mit Wasser bis auf 1500 C. C. Das Ammoniak muss völlig mit Silberoxyd gesättigt sein, wenn die Lösung gut versilbern soll, auch darf die Lauge kein Chlormetall enthalten.

Diese Flüssigkeit mischt man kurz vor ihrer Anwendung mit $^1/_6 = ^1/_8$ ihres Volums Milchzuckerlösung, welche auf 10 Gewichtstheile Wasser 1 Th. Milchzucker enthält. Die zu versilbernde Glasplatte wird in dem mit der Versilberungsflüssigkeit gefüllten Gefäss in der Art schwebend befestigt, dass die Oberfläche des Glases die Flüssigkeit vollständig berührt und die Entfernung derselben vom Boden des Gefässes etwa reichlich $^1/_2$ Zoll beträgt. Als Gefäss kann man Porcellan-, Glas- oder Gutta-Percha-Geräthe anwenden, letztere für die Grösse der Glasplatte abgepasst und zum Tragen der Platte in gehöriger Entfernung über dem Boden mit kleinen Kegeln in den Ecken ausgerüstet.

Die Reduction der Silberlösung beginnt sogleich nach der Mischung mit der Milchzuckerlösung, anfangs erscheint die Glastafel schwarz und wird dann bald spiegelnd; sie ist vollendet, wenn die zwischen dem Glasrand und der Gefässwand befindliche Oberfläche der Flüssigkeit mit einer spiegelnden Silberhaut überzogen ist. Die Bestimmung der an einer Glasplatte niedergeschlagenen Silberschicht ergab 0,0049 Grm. auf 226 Quadratcentimeter, es erfordert also 1 Quadratmeter 2,210 Grm. Silber. Da sich die ganze in der Flüssigkeit enthaltene Silbermenge reducirt, so beträgt die nicht auf Glas befestigte Quantität viel mehr, als die darauf befestigte, und man muss daher diese Menge aus dem Gefäss sammeln. Auf 226 Quadratcentimeter Glasfläche waren 280 C. C. Silberlösung erforderlich. diese enthielten 0,1170 Grm. Silber, gaben an das Glas 0,0049 Grm., also Verlust 0,1121 Grm., d. h. das 23fache.

Die versilberte Platte wird mit warmem destillirten Wasser abgewaschen und an warmen Orten getrocknet,

dabei sehr in Acht genommen, sie nicht mit den Fingern zu berühren. Einmal trocken, haftet der Silberbeleg so fest, dass er sich nur schwer abreiben, ja sogar mit feinem Polirroth und Sammet gut poliren lässt.

Folgendes sind unerlässliche Vorsichtsmassregeln für die genannte Versilberung: 1) die zu belegende Glasfläche muss untadelhaft geputzt sein, sonst bekommt sie Flecken; 2) die Glasoberfläche muss vom Boden des Gefässes gleich weit entfernt sein, damit die Höhe der Flüssigkeitsschicht überall dieselbe und der Silberabsatz gleichmässig sei; 3) die Glasoberfläche muss vollständig von der Versilberungsflüssigkeit benetzt werden, und damit dies desto besser geschehe, vorher mit Alkohol bespült sein; 4) man hängt, wie oben bemerkt, die Glasplatte in einer gewissen Höhe über dem Boden des Gefässes, damit sich nicht der ganze Silbergehalt der Flüssigkeit auf ihr niederschlage, sonst würde man unnöthigen Verlust haben und überdies die Platte durch matt niedergeschlagenes Silber verderben.

Den fertigen Silberspiegel vor seiner Fassung mit einem schwachen farblosen Firniss (Dammar in Weingeist) zu überziehen, ist sehr zweckmässig.

*Vergolden* lässt sich Glas spiegelnd und dauerhaft nur in der Wärme, und zwar hat dies nicht unerhebliche Schwierigkeiten. Die Flüssigkeit, mittelst welcher vergoldet wird, ist eine Lösung von Natriumgoldchlorid, welches auf 1 Grm. Gold 0,292 Grm. NaCl enthält, so verdünnt, dass in 100 C. C. 1 Grm. Gold sich befindet. Von dieser Lösung versetzt man 50 C. C. mit 20 C. C. Natronlauge von 1,035 spec. Gew. und 300 C. C. Wasser, kocht und verdampft bis zu 250 C. C. (A.)

Von der obigen Goldlösung (ohne Natron) versetzt man andere 50 C. C. mit 20 C. C. derselben Natronlauge und 230 C. C. Wasser und setzt das Gefäss 1 Stunde lang in siedendes Wasser (B.). Werden (A.) und (B.) gemischt, so ist die frische Mischung zum Vergolden geeignet und man benutzt sie dann folgendermassen: In das (z. B. inwendig) zu vergoldende Gefäss wird $^1/_{10}$ seines Rauminhalts mit einem Gemenge von 2 Th. Weingeist und 1 Th. Aether gefüllt und der Rest mit der noch heissen Ver-

goldungsflüssigkeit. Das Gefäss stellt man in Wasser von 80° C. (nicht heisser!) und in kurzer Zeit ist die Gefässwand mit spiegelndem Gold überzogen.

Der Versuch misslingt, wenn die Flüssigkeit nicht genau so beschaffen ist, dass die Adhäsion des Goldes zum Glas grösser als zum Wasser ist, und dies ist sehr schwer, stets sicher zu treffen. Deshalb glaubt der Verf. diese Vergoldung nicht im Grossen anwendbar. Dazu kommt noch, dass die Mischung nur frisch bereitet und nicht mehr nach 24 Stunden vergoldet; im günstigsten Zustand ist sie schwach gelblich, im untauglichen farblos. Worauf dies beruht, ist nicht ermittelt worden.

---

# LV.

# Ueber polymeren Isomorphismus.

Von

**Th. Scheerer.**

(Im Auszug aus Poggend. Ann. LXXXIV, 321. LXXXVII. 73 und XCV, 496.)

Zur weitern Begründung seiner Theorie des polymeren Isomorphismus, deren Grundzüge in frühern Bänden dieses Journals (XLIII, 10. L, 449) mitgetheilt sind, hat der Verf. eine Reihe sorgfältiger Analysen von Mineralien und künstlich dargestellten Salzen veröffentlicht, deren Resultate wir in Nachstehendem mittheilen. Die Analysen, welche von den Mineralien die Familien der Talke nebst verwandten Mineralien, der Epidote und Vesuviane und von den künstlichen Salzen wasserhaltige Eisenoxyd-Kali-Sulphate umfassen, fahren fort in dem Beweis, dass 1 At. $\dot{M}g$ durch 3 At. $\dot{H}$ und 2 At. $\ddot{S}i$ durch 3 At. $\ddot{A}l$ ersetzt werden können, und zwar dienen die Belege zur Erhärtung der polymeren Isomorphie theils direct vermöge der

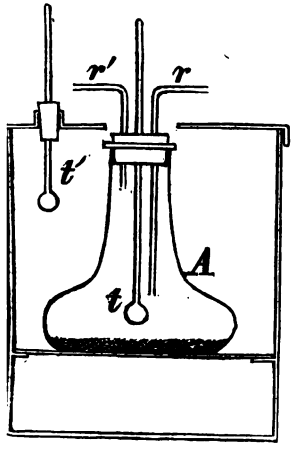
gleichen Krystallform der betreffenden Mineralien, theils vermittelst Induction zufolge ihrer stöchiometrischen Verhältnisse. Der Inductionsbeweis findet überall da seine Anwendung, wo deutliche Krystallform der Körper oder krystallinische Structur überhaupt mangelt und die Basen der Verbindung weder in einem einfachen, noch in einem constanten Verhältniss zu einander stehen, aber durch ihre Zusammenfassung zu einer einfachen stöchiometrischen Formel führen; vorausgesetzt — versteht sich — dass man es nicht mit einem augenscheinlichen Gemenge zu thun hat. Dieses selbe Verfahren leitet natürlich auch zur Erkennung eines annähernden Isomorphismus, d. h. des Homöomorphismus und von diesem ist nicht selten bei den in Frage stehenden Mineralien vorwaltend die Rede. —

Da es bei der Untersuchung der Verbindungen, welche zum Beweis für polymere Isomorphie dienen sollten, hauptsächlich auf genaueste und schärfste Ermittelung der chemischen Zusammensetzung ankam, so hat der Verf. zum Theil neue Methoden eingeschlagen, die wir zuvörderst anführen wollen.

Die Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers in den Magnesiasilicaten liess in den bisherigen Analysen Manches zu wünschen übrig und sie ist bei vielen Species mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft. Denn manche Verbindungen verlieren an der Grenztemperatur, wo ihre hygroskopische Feuchtigkeit völlig weggeht, leicht schon etwas von ihrem gebundenen Wasser; andere dagegen entlassen das gebundene Wasser erst bei einer Temperatur, welche mit der Rothgluth beginnt und der Gelbglühhitze endigt; letztere wird durch eine gewöhnliche Spirituslampe mit doppeltem Luftzug nicht erreicht und man bedient sich daher am besten der bekannten Plattner'schen Spinne oder einer ähnlichen Gebläsevorrichtung, wenn man nicht den Seafström'schen Ofen anwenden will. Die krystallisirten Talke z. B., die Specksteine und Nephrite geben leicht ihr hygroskopisches Wasser ab und halten das chemisch gebundene ausserordentlich fest, dagegen verlieren die Meerschaume schon bei 100° einen

heil ihres gebundenen Wassers und entlassen dasselbe ollständig bei einer wenig starken Glühhitze, halten aber ndrerseits ihre hygroskopische Feuchtigkeit bis beinahe 00° fest.

Um nun zunächst das mechanisch aufgenommene Vasser zu ermitteln, wurde das fein gepulverte Mineral ı folgender Trockenvorrichtung erwärmt: ein Stehkolben *A* mit flachem dünnen Boden, der in einen der bekannten Lufttrockenapparate eingesenkt war, enthielt die Substanz; der weite Hals des Kolbens war mit einem dreifach durchbohrten Kork verschlossen, welcher die Röhren *r*, *r'* und das Thermometer *t* trug. Durch *r* trat ein völlig wasser- und kohlensäurefreier Luftstrom ein, durch *r'* wieder aus. Während des Wägens des Kolbens sammt Inhalt wurde der dreifach durchbohrte Kork mit einem einfachen, stanniolumwickelten vertauscht, ler stets über Schwefelsäure aufbewahrt wurde.




Man kann bei allmählich steigenden Temperaturen, leren jede eine Zeit lang beibehalten wird, einen contanten Gewichtsverlust der Substanz erreichen, ohne araus schliessen zu dürfen, dass damit die Entweichung lles hygroskopischen Wassers angezeigt sei. Bei Körern, die schwer ihre mechanische Feuchtigkeit und leicht ır gebundenes Wasser abgeben, wird man in der Regel is nahezu an 100° die Temperatur treiben müssen; aber ei 100° oder gar darüber tritt dann oft sprungweis eine *lötzliche grössere* Gewichtsabnahme ein und diese ist das ferkmal für das Entweichen gebundenen Wassers.

Zur Entfernung des gebundenen Wassers wurde die ubstanz über einer Lampe mit doppeltem Luftzug zur othgluth, mittelst der Plattner'schen Spinne bis zur Gelbgluth und im Sefström'schen Ofen bis zur Weissgluth rhitzt.

Nur ein Paar Beispiele für die Schwierigkeit, mit welcher manche Mineralien ihr Wasser abgeben, mögen hier Platz finden.

*Talk von Röraas in kleinen Stücken.*

| Gewicht des ungetrockn. | | | d. b. 100° getr. Minerals |
|---|---|---|---|
| 3,365 Grm. | | | 3,361 Grm. |
| Nach 15 | Minuten | Gelbglühens | 3,266 |
| „ 10 | „ | „ | 3,247 |
| „ 10 | „ | „ | 3,234 |
| „ 10 | „ | „ | 3,224 |
| „ 15 | „ | „ | 3,217 |
| „ 10 | „ | „ | 3,214 |
| Gesammtverlust | | | 4,37 p. C. |
| Glühverlust nach 1 Stunde Weissgluth | | | 5,04 p. C. |

*Talk von Fahlun in Stücken.*

| Ungetrocknet. | | | Bei 100° getrockn. |
|---|---|---|---|
| 2,458 Grm. | | | 2,454 Grm. |
| Nach 10 | Minuten | Rothglühens | 2,438 |
| „ 10 | „ | Gelbglühens | 2,406 |
| „ 10 | „ | „ | 2,396 |
| „ 10 | „ | „ | 2,396 |
| Gesammtverlust | | | 2,36 p. C. |
| Glühverlust nach 1stünd. Weissgluth | | | 6,195 p. C. |

Der wahre Gehalt an chemisch gebundenem Wasser wird natürlich nicht immer durch den Glühverlust der bei 100° getrockneten Substanz ausgedrückt, sondern für diesen sind noch Correctionen nöthig, wenn ausser Wasser noch andere flüchtige Körper oder höher oxydirbare Metalloxyde, wie Eisenoxydul, anwesend sind. Von andern flüchtigen Körpern hat der Verf. in von ihm untersuchten Mineralien nur selten eine quantitativ nicht bestimmbare Spur Fluor gefunden und das in der Gelbgluth aus mehren Talken abdestillirte Wasser enthielt nur geringe Spuren Ammoniak und einer brenzlichen Säure. Häufiger dagegen fand sich in gewissen Substanzen eine bis zu 2 p. C. steigende Quantität Kohlensäure.

Um diese Kohlensäure quantitativ zu ermitteln, wurde ie Substanz in einem dem oben beschriebenen ähnlichen olben mit Chlorwasserstoffsäure behandelt und zwar in lgender Weise: durch die eine rechtwinklig gebogene lasröhre, welche fast bis auf den Boden des Kolbens ırch den dreifach durchbohrten Kork hindurchging, trat n wasser- und kohlensäurefreier Luftstrom ein, der durch ıe andere, eben durch den Kork mündende Röhre sich tfernte und zuerst ein durch Wasser abgekühltes Reansglas, dann ein Fläschchen mit concentrirter Schwefelıre, hierauf zwei Chlorcalciumröhren passirte und alsdann einen mit Barytwasser gefüllten Kugelapparat eintrat, er seine Kohlensäure abgab, Hinter dem letztern ren ein URohr mit Kalistücken und schliesslich noch ei Chlorcalciumapparate angebracht. Das Chlorcalcium den Röhren war zuvor mit Chlorwasserstoffgas und rnach so lange mit Luft behandelt, bis diese nicht mehr f Silberlösung reagirte. Die Zusammenfügung des vollndigen Apparats geschah erst, wenn die andern Theile zum Barytwasserapparat mit völlig kohlensäurefreier ıft angefüllt waren und dann begann die Zersetzung der bstanz. Die letztere wurde vermittelst des langen ichterrohrs, welches durch die dritte Oeffnung des Korks auf den Boden des Kolbens reichte, zuerst mit ausgechtem Wasser und dann mit Salzsäure übergossen. Ein utliches Aufbrausen entstand dabei gewöhnlich nicht, er in der Barytlösung machte sich die entweichende hlensäure bemerklich. Die letzten Chlorcalciumröhren gten niemals eine Gewichtsveränderung.

Die Ermittelung der Kieselsäure in den durch Säuren ht aufschliessbaren Mineralien geschah durch Zusamnschmelzen der letzteren mit ihrem 3 — $3^1/_2$ fachen wicht reinen kohlensauren Natrons, Behandeln der hmelze mit Wasser und allmählich hinzugefügter Salzıre nebst ein wenig Salpetersäure unter sorgfältiger Zerickung aller Klümpchen und Eindampfen im Wasserbade r Trockne. Die trockne Masse wurde erst mit Salzsäure, erauf nach mehren Stunden mit Wasser befeuchtet und nn mit mehr Wasser übergossen. Die völlig geklärte

Flüssigkeit gab man aufs Filter und wusch die Kieselsäure so viel als thunlich im Becherglas aus, bis das Filtrat mit Silberlösung auch nach längerer Zeit sich nicht mehr violett färbte. Die Kieselsäure wurde noch etwas feucht in den Platintiegel gebracht, hier völlig getrocknet und dann bis zur Gelbgluth erhitzt; glüht man sie blos roth, so behält sie stets noch Wasser und zwar nicht selten bis zu $^1/_3$—$^1/_2$ p. C. Sie muss hierauf mit Flusssäure behandelt werden, denn sie enthält immer kleine Mengen von Basen, z. B. Eisenoxyd und Magnesia. Um die noch in der abfiltrirten Lösung enthaltene Kieselerde zu bestimmen, wird die etwas eingedampfte Flüssigkeit mit Salmiak versetzt, mit Ammoniak fast neutralisirt und mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak gefällt. Der Niederschlag von Ä̈l und F̈e enthält fast sämmtliche gelöst gewesene Kieselsäure und wird daher auf dem Filter mit Salzsäure übergossen, das Filtrat wie oben die Lösung der ursprünglichen Schmelze behandelt und die abgeschiedene Kieselerde auf dasselbe Filter gegossen, aus welchem Ä̈l und F̈e ausgewaschen waren.

Die auf die eben erwähnte Art resultirende Kieselsäure hält das Chlornatrium sehr fest und muss mit besonderer Sorgfalt ausgewaschen werden, während das Auswaschen der durch Aufschliessung mit Säuren erhaltenen Kieselerde weniger schwierig ist.

Die Trennung der Thonerde und des Eisenoxyds von der Talkerde und Kalkerde geschah durch zweifach kohlensaures Natron, die Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde durch Kochen der salzsauren Lösung dieser Oxyde mit schwefligsaurem Natron und dann mit Kalilauge. Das Eisenoxyduloxyd wurde durch Salpetersalzsäure gelöst und die Lösung, nachdem sie mit Ammoniak und essigsaurem Ammoniak annähernd gesättigt war, mit Wasser verdünnt und gekocht, wodurch alles Eisenoxyd fiel und die kleine Menge beigemischter Talkerde gelöst blieb. Die Ausfällung der Thonerde aus ihrer Lösung in Kali bewirkte man durch Schwefelammonium.

Um gleichzeitig vorhandenes Eisenoxydul und Eisenoxyd von einander zu trennen, hat der Verf. nur eine Methode zuverlässig gefunden. Man kocht in einem Kolben, durch welchen fortdauernd ein starker Strom Kohlensäure geleitet wird, das fein zerriebene Mineral mit zuvor ausgekochter concentrirter Schwefelsäure, welche, wenn sie auch das Mineral nicht vollständig zersetzt, doch dessen ganzen Eisengehalt aufnimmt. Die etwas abgekühlte Säure wird dann mit Eisstücken verdünnt (Wasser wirkt explosionsartig), mit kohlensaurem Ammoniak fast neutralisirt und hierauf mit Magnesitpulver längere Zeit gekocht. Ist alles Eisenoxyd gefällt, so wird der Inhalt des Kolbens mit ausgekochtem Wasser übergossen, indem der Kohlensäurestrom bis dahin fortfuhr, dann verkorkt und nach dem Absetzen der festen Substanzen durch eine Heberrichtung die überstehende klare Flüssigkeit abgezogen. Diese Operation wiederholt man mit derselben Vorsicht unter stetem Abschluss der Luft, bis das Auswaschen vollendet ist. Man hat im Rückstand das Eisenoxyd, in der Lösung das Eisenoxydul.

Zu der Sorgfalt, welche auf die Reinerhaltung der Reagentien und Fernhaltung jeder störenden Substanz verwendet wurde, gehört auch die Rücksicht auf die Gläser und Glasstäbe. Der Verf. wendet dazu nur solche von einem schwer schmelzbaren grünlichen Glas an, welches der Zerstörung am besten widersteht.

Wir stellen in einer Reihe Tabellen die Resultate der Analysen zusammen und schicken nur Folgendes voran. Der Verf. theilt die Talke in drei Abtheilungen, welche jede in mehre Gruppen zerfällt, nämlich:

I. Amphibolitische Talke und Amphibole.
   1. Gruppe: blättrig krystallinische Talke.
   2. „ faserig krystallin. Talke.
   3. „ strahlig blättrige Talke, Anthophyllit.
   4. „ späthig krystallin. Talke.
   5. „ dichte „ „
   6. „ amorphe Talke.
   7. „ Amphibole.

II. Augitische Talke und Augite.
   1. Gruppe: blättrig krystallinische Talke.
   2. „ späthig „ „
   3. „ dichte „ „
   4. „ Nephrite.
   5. „ Augite.

III. Talke von anderer als augitischer oder amphibolitischer Constitution. Neutraler kieselsaurer Hydrotalk von Presnitz.

Unter denselben Zahlen und lateinischen Buchstaben werden wir am Schluss jeder Abtheilung die wesentlichen Eigenschaften und den Fundort der analysirten Stücke anführen. Die Ermittlung des spec. Gewichts geschah theils in einem vom Verf. früher beschriebenen Apparat (Pogg. Ann. LXVII, p. 120), theils in dem von ihm und Marchand angewendeten (s. dies. Journ. XXIV, p. 139).

Bei der Berechnung der analytischen Resultate wurden folgende Atomgewichte zu Grunde gelegt: Si = 277,78; Al = 342,33; Mg = 150; Fe = 350; Ca = 250.

Da wo der Verf. aus den älteren Analysen anderer Chemiker argumentirt, ist hinter den Zahlen in den Tabellen der Name des Analytikers angegeben oder die Analysen sind überhaupt weggelassen.

In den Tabellen bedeuten die römischen Zahlen eine der obigen drei Abtheilungen, die arabischen die entsprechende Gruppe, die grossen lateinischen Buchstaben das Specimen und die kleinen die Anzahl der Analysen desselben Specimens.

I.

| | | Si | Al | Fe | Fe | Mg | Ca | Ni | H | Summe. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | A. a | 62,38 | — | — | 1,42 | 31,19 | — | 0,20 | 4,73 | 99,92 | NB. Die mit Rr. bezeichneten Analysen hat Hr. Richter ausgeführt. |
| | b | 62,12 | — | — | 1,58 | 31,15 | — | 0,24 | 4,73 | 99,82 | |
| | B. a | 61,54 | — | — | 2,35 | 30,56 | — | 0,31 | 4,93 | 99,69 | |
| | b | 61,69 | — | — | 2,33 | 30,62 | — | 0,29 | 4,94 | 100,14 | |
| | C. a | 61,98 | 0,04 | — | 1,59 | 30,41 | — | — | 5,04 | 99,06 | |
| | b | 62,03 | 0,03 | — | 1,57 | 30,62 | — | 0,32 | 5,04 | 99,61 | |
| | D. a | 61,85 | 0,13 | — | 1,18 | 31,61 | — | 0,36 | 5,13 | 100,26 | |
| | b | 61,63 | 0,16 | — | 1,20 | 31,37 | — | 0,39 | 5,13 | 99,88 | |
| | E. a | 60,95 | 0,48 | — | 1,43 | 31,26 | — | 0,35 | 5,29 | 99,76 | |
| | b | 61,16 | 0,46 | — | 1,40 | 31,17 | — | 0,39 | 5,31 | 99,89 | |
| | F. a | 60,14 | 0,75 | 0,45 | 2,05 | 30,17 | — | 0,28 | 5,71 | 99,55 | |
| | b | 60,31 | 0,79 | 0,45 | 2,11 | 29,94 | — | 0,30 | 5,87 | 99,77 | |
| | G. a | 62,34 | 0,35 | — | 0,61 | 31,96 | — | — | 4,82 | 100,08 | |
| | b | 62,55 | 0,44 | — | 0,73 | 32,00 | — | — | 4,84 | 100,56 | Rr. |
| | H. | 62,37 | 0,32 | — | 0,65 | 32,02 | — | — | 4,81 | 100,17 | |
| | I. a | 56,95 | 4,92 | 0,72 | 0,94 | 30,09 | — | — | 6,07 | 99,69 | |
| | b | 57,10 | 4,69 | 0,81 | 1,07 | 30,11 | — | — | 6,07 | 99,85 | |
| | K. a | 64,33 | 1,48 | | — | 30,07 | — | — | 4,41 | 100,29 | Rr. |
| | b | 60,85 | 1,71 | | 0,09 | 32,08 | Spur | — | 4,95 | 99,68 | |
| | L. a | 62,85 | 1,44 | — | 0,20 | 30,76 | 0,42 | — | 4,55 | 100,22 | |
| | b | 62,15 | 1,01 | — | 0,38 | 33,04 | 0,07 | — | 3,21 | 99,86 | |
| 2. | A. | 61,51 | 0,83 | — | 0,12 | 30,93 | 3,70 | — | 2,84 | 99,93 | |
| | B. | 60,60 | 0,32 | — | 0,50 | 25,43 | 11,85 | — | 1,20 | 99,90 | |

| | | | Si | Al | Fe | Fe | Mg | Ca | Ni | H | Summe. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3. | A | | 56,74 | — | Mn 2,38 | 13,94 | 24,35 | — | | 1,67 | 99,08 | Vopelius. |
| | B. | | 57,60 | 3,20 | | 2,10 | 29,30 | 3,55 | | 3,55 | 99,30 | Thomson. |
| | C. | | 54,98 | 1,56 | Mn 1,20 | 9,83 | 13,38 | — | K 6,80 | 11,45 | 99,20 | Thomson. |
| 4. | A. | a | 61,96 | — | — | 1,47 | 31,02 | — | — | 4,92 | 99,37 | |
| | | b | 62,29 | 0,15 | — | 1,22 | 31,55 | — | — | 4,83 | 100,04 | |
| | B. | a | 62,47 | 0,13 | — | 0,47 | 32,08 | — | — | 4,78 | 99,93 | |
| | | b | 62,69 | 0,12 | — | 0,39 | 32,41 | — | — | 4,70 | 100,31 | Rr. |
| 5. | A. | a | 62,03 | — | — | 1,88 | 31,44 | — | — | 4,96 | 100,31 | Rr. |
| | | b | 61,98 | Spur | — | 1,48 | 31,17 | — | — | 4,81 | 99,44 | |
| | | c | 62,07 | 0,39 | — | 1,69 | 31,13 | — | — | 4,83 | 100,11 | |
| | | d | 62,35 | Spur | — | 1,34 | 31,32 | — | — | 4,78 | 99,79 | |
| | B. | | 62,18 | — | — | 2,53 | 30,46 | — | — | 4,97 | 100,14 | Rr. |
| | C. | a | 61,48 | — | — | 1,65 | 31,27 | — | — | 4,86 | 99,26 | |
| | | b | 62,30 | — | — | 1,62 | 31,32 | — | — | 4,89 | 100,19 | |
| 6. | A. | a | 61,17 | — | C 0,67 | 0,06 | 28,43 | — | — | 9,83 | 100,16 | |
| | | b | 61,49 | — | C 0,67 | 0,12 | 28,13 | 0,60 | — | 9,82 | 100,83 | Rr. |
| | B. | | 61,30 | — | C 0,56 | 0,08 | 28,39 | — | — | 9,74 | 100,07 | |
| | C. | | 58,20 | — | C 2,73 | — | 27,73 | 1,53 | — | 9,64 | 99,83 | Rr. |
| | D. | | 60,45 | 0,11 | C 1,74 | 0,09 | 28,19 | — | — | 9,57 | 100,15 | |

| | | | $\ddot{S}i$ | $\ddot{A}l$ | $\ddot{F}e$ | $\dot{F}e$ | $\dot{M}g$ | $\dot{C}a$ | $\dot{N}i$ | $\dot{H}$ | Summe. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7. | A. | a | 50,81 | | $\dot{M}n$ 0,17 | 33,88 | 2,32 | 0,02 | $\dot{N}a$ 7,03 | 5,58 | 99,81 | Stromeyer. |
| | | b | 51,64 | | „ 0,02 | 34,28 | 2,64 | 0,05 | „ 7,11 | 4,01 | 99,75 | |
| | B. | | 58,89 | 0,67 | — | 3,79 | 23,37 | 9,57 | — | 3,60 | 99,29 | Rr. |

## II.

| | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | | a | 51,06 | 5,37 | 3,13 | 4,68 | 28,46 | — | — | 7,28 | 99,98 | Rr. |
| | A. | b | — | — | 3,52 | 4,26 | — | — | — | — | — | |
| | | c | 49,74 | 5,72 | 3,20 | 6,12 | 27,32 | — | — | 7,85 | 100,25 | |
| | B. | | 50,81 | 4,53 | 7,58 | | 31,65 | — | $\dot{C}u$ 0,30 | 4,42 | 98,99 | Rr. |
| 2. | A. | a | 58,46 | 0,09 | — | 1,09 | 32,83 | 0,61 | — | 6,56 | 99,64 | |
| | | b | 58,60 | 0,06 | — | 1,01 | 32,07 | 0,81 | 0,39 | 6,56 | 99,50 | |
| 3 | A. | a | 52,28 | 7,33 | — | 3,79 | 31,24 | 0,28 | 0,89 | 4,04 | 99,85 | |
| | | b | 47,35 | 10,27 | — | 7,92 | 24,73 | — | 2,64 | 6,28 | 99,19 | |
| | B. | a | 51,16 | 9,61 | — | 0,82 | 29,65 | 1,91 | — | 6,50 | 99,65 | |
| | | b | 51,35 | 9,02 | — | 0,79 | 30,19 | 1,93 | — | 6,50 | 99,78 | |
| | | c | 51,44 | 8,79 | 0,88 | — | 31,11 | 2,00 | — | 6,50 | 100,72 | Rr. |
| 4. | A. | a | 57,49 | 0,67 | — | 1,34 | 25,86 | 12,01 | | 2,55 | 99,92 | |
| | | b | 57,28 | 0,68 | — | 1,37 | 25,91 | 12,39 | | 2,55 | 100,18 | |
| | B. | | 57,10 | 0,72 | — | 3,39 | 23,29 | 13,48 | — | 2,50 | 100,48 | |
| | C. | | 50,50 | 10,00 | 5,50 | | 31,00 | — | $\ddot{C}r$ 0,05 | 2,75 | 99,80 | Kastner. |
| | D. | | 58,88 | 1,56 | 2,81 | $\ddot{M}n$ 0,83 | 22,39 | 12,15 | $\dot{K}$ 0,80 | 0,27 | 99,69 | Schafhäutl. |
| | E. | | 58,02 | — | — | 1,12 | 27,19 | 11,82 | — | — | 98,15 | Damour. |
| | F. | | 54,68 | — | | 2,15 | 26,01 | 16,06 | 1,39 | 0,68 | 100,97 | Rammelsberg. |

| | | $\dddot{Si}$ | $\dddot{Al}$ | $\dddot{Fe}$ | $\dot{Fe}$ | $\dot{Mg}$ | $\dot{Ca}$ | $\dot{Mn}$ | $\dot{H}$ | Summe. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5. | A. | 57,20 | — | — | 4,37 | 22,85 | 13,39 | — | 2,43 | 100,24 | |
| | B. | 57,50 | | | 3,88 | 23,09 | 13,42 | | 2,36 | 100,25 | |
| | C. | 55,85 | 0,56 | — | 5,22 | 23,99 | 11,66 | $\dot{Cu}$ 0,40 | 2,15 | 99,83 | Rr. |
| | D. | 54,50 | 1,10 | — | 3,00 | 18,96 | 21,41 | | 1,19 | 100,16 | Rr. |

## III.

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | A. a | 67,81 | — | — | 1,17 | 26,27 | — | — | 4,13 | 99,38 | |
| | b | 68,01 | 0,14 | — | 1,16 | 26,58 | — | — | 4,11 | 100,00 | |
| | c | 68,47 | 0,12 | — | 1,19 | 26,31 | — | — | 4,11 | 100,20 | |
| | d | 68,87 | — | — | 1,19 | 25,81 | — | — | 4,13 | 100,00 | Rr. |
| | e | 67,95 | 0,24 | — | 1,59 | 25,54 | — | — | 4,14 | 99,46 | Rr. |
| | B. | 21,4 | 46,7 | 4,3 | | 9,8 | 12,5 | | 3,5 | 98,2 | Plattner. |

1. A. Talk von Tyrol, grossblättrig, licht apfelgrün, sogen. edler Talk. Spec. Gew. 2,69.
   B. Talk von Yttre, sogn, Bergensstift. Wie der vorige. Spec. Gew. 2,70.
   C. Talk von Röraas, licht apfelgrün. Specifisches Gewicht 2,78.
   D. Talk von Raubjerg. Spargelgrün, leicht spaltbar. Spec. Gew. 2,79.
   E. Talk von Tyrol, kleinblättrig, mit Magneteisenstein durchsprengt. Spec. Gew. 2,76.
   F. Topfstein von Zöblitz, schmutzig apfelgrün bis ölgrün und spargelgrün, enthält hie und da ein chloritähnliches Mineral. Spec. Gew. 2,80.
   G. Talk aus Cant. Wallis, schaalig, weniger deutlich spaltbar. Spec. Gew. 2,79.
   H. Talk von Mautern in Steyermark (?), dem vorigen äusserst ähnlich.
   I. Talk von Fahlun, krummschaalig, ölgrün bis spargelgrün, gut spaltbar.
   K. Talk vom St. Gotthardt, schneeweiss, mit Quarz und magneteisenhaltigem Kalkspath verwachsen, (daher die abweichende Analyse a, während zu b ein gereinigtes Material diente).
   L. Talk vom St. Gotthardt, ausgezeichnet blättrig strahlig, schneeweiss, von demselben Fundort wie K. und eben so verunreinigt; bildet Uebergänge in den vorigen.
2. A. Talk vom St. Gotthardt, weiss, faserig, asbestartig, bildet vollkommene Uebergänge zu I. 1. L. Bisweilen nadelförmige Krystalle von Amphibolgestalt.
   B. Krystallisirter Tremolith von demselben Fundort und vereinigt mit den drei vorigen Talken vorkommend.
3. A. Anthophyllit von Kongsberg. Die Analysen geben wahrscheinlich einen Theil Eisenoxyd als Eisenoxydul und zu wenig Wasser an.
   B. Anthophyllit von Canada.
   C. „ „ New-York.

I. 4. A. Talk von Fenestrelles, Piemont; lichtgrünlich weiss, sehr spaltbar. Spec. Gew. 2,79. In der Analyse a. wurde die kleine Menge Thonerde vom Eisenoxyd nicht geschieden.

B. Verhärteter Talk von Glocknitz bei Wien; dem vorigen täuschend ähnlich, enthält Schwefelkies eingewachsen. Spec. Gew. 2,78.

I. 5. A. Speckstein von Wunsiedel. a) formlos, grünlich weiss, Handelsartikel. Spec. Gew. 2,79. b) nierenförmiger. c) in Quarz-Afterkrystallen. d) in Bitterspath-Afterkrystallen.

B. Speckstein aus dem Ninia-Thal, Parma. Nierenförmig, lauchgrün.

C. Agalmatolith aus China, ölgrün. Spec. Gew. 2,78.

I. 6. A. Meerschaum aus der Türkei.

B. „ „ Griechenland.

C. „ von unbekanntem Fundort, als orientalischer erhandelt.

D. „ unbekannten Fundorts.

I. 7. A. Krokydolith Hausmann's, im norwegischen Zirkonsyenit, neben Arfvedsonit.

B. Tremolitartiges Mineral von Reichenstein, Grube reicher Trost. Grünlich weiss, blättrig strahlig, spaltbar.

II. 1. A. Talk von Gastein, schaalig, lauchgrün bis ölgrün. Analyse a. ist mit geschlämmter Substanz, c. nicht mit solcher angestellt.

B. Der ganze Schiefer, vom welchem A. einen Theil bildete. Er enthält lichtere und dunklere, härtere und weichere Partien.

II. 2. A. Talk-Diallag von Presnitz in Böhmen; weiss mit Stich ins Oelgrüne, in einer Richtung vollkommen spaltbar, auf den Spaltflächen perlmutter- bis wachsglänzend.

II. 3. A. Neolith von Arendal. Specksteinähnliche Masse von licht-dunkelgrüner Farbe, auch nadelförmige Blättchen.

B. Neolith von Eisenach im stark zersetzten Basalt

der Stoppelskuppe. Theils gelblich, theils grünlich weiss, von Ansehen des Steinmarks.

II. 4. A. Nephrit aus der Türkei. Grünlich weiss.

B. „ „ Neu-Seeland, ölgrün, sogen. Punamastein.

C. „ von unbekanntem Fundort.

D. „ zu einem Schmuck verarbeitet.

E. „ aus dem Orient; weiss.

F. „ aus der Türkei.

II. 5. A. Bergkork aus dem Zillerthal. Schneeweiss, aus zarten Fäden bestehend.

B. Asbest von Tyrol. Langfasriger Amianth.

C. Asbestartiges Mineral von Reichenstein, Grube reicher Trost.

D. Diopsid von Reichenstein. Von demselben Fundort wie das vorige. Beide gehen in einander über.

III. A. Neutraler kieselsaurer Hydro-Talk von Presnitz, aus den Magneteisensteingruben von Engelsburg, wie II. 2. A. Grossblättrig, weiss. Sp. G. 2,48.

B. Holmit von Plattner, glimmerartige monoklinoëdrische Prismen von ungefähr 94°.

Stellen wir nun die Sauerstoffgehalte der oben angeführten Analysen abtheilungsweise zusammen, so ergiebt sich, dass viele derselben nach den früher allgemein gangbaren Vorstellungen keine Formel geben, namentlich die eisenoxyd- und thonerdehaltigen. Berechnet man aber, von der Voraussetzung der polymeren Isomorphie ausgehend, 3 At. $\ddot{\text{Al}}$ als Ersatz für 2 At. $\ddot{\text{Si}}$ und 3 At. $\dot{\text{H}}$ für 1 At. $\dot{\text{Mg}}$, d. h. addirt man $^2/_3$ Mal den Sauerstoffgehalt der Thonerde und des Eisenoxyds zu dem der Kieselsäure und $^1/_3$ Mal den Sauerstoff des Wassers zu dem der Talkerde, so erhält man für alle Verbindungen einfache Formeln.

In nachstehenden Tabellen ist, für jede Abtheilung besonders, der Sauerstoffgehalt der Bestandtheile aus der Analyse berechnet (Spalte α), nach Ansicht der polymeren Isomorphie (Spalte β) umgerechnet, endlich (in Spalte γ) der aus der Formel sich ergebende Sauerstoffgehalt für die Basen ($\dot{\text{R}}$) zusammengestellt. ($\dot{\text{R}}$) bedeutet $\dot{\text{Fe}}$, $\dot{\text{Mg}}$ und $3\dot{\text{H}}$ als isomorphe und ($\ddot{\text{Si}}$) = $\ddot{\text{Si}}$, $^3/_2\ddot{\text{Al}}$ u. $\ddot{\text{Fe}}$ als isomorphe Körper.

I.

| | | α. | | | | β. | | γ. | Bemerkungen. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\ddot{S}i$ | $\ddot{A}l+\ddot{F}e$ | $\dot{R}$ | $\dot{H}$ | $(\ddot{S}i)$ : | $(\dot{R})$ | $(\dot{R})$ | |
| 1. | A. a | 32,39 | — | 12,84 | 4,20 | 32,39 : | 14,24 | 14,40 | |
| | A. b | 32,26 | — | 12,86 | 4,20 | 32,26 | 14,27 | 14,34 | |
| | B. a | 31,95 | — | 12,81 | 4,38 | 31,95 | 14,27 | 14,20 | |
| | B. b | 32,17 | — | 12,83 | 4,39 | 32,17 | 14,29 | 14,30 | |
| | C. a | 32,18 | 0,02 | 12,52 | 4,48 | 32,20 | 14,01 | 14,31 | Aus β ergiebt sich die einfachste Sauerstoff-Proportion von $(\ddot{S}i) : (\dot{R}) = 9 : 4$, also das Atomenverhältniss $3 : 4$, d. h. die bekannte Formel der Amphibole: $(\dot{R})(\ddot{S}i)+(\dot{R}_3)(\ddot{S}i_2)$. |
| | C. b | 32,21 | 0,01 | 12,67 | 4,48 | 32,22 | 14,16 | 14,32 | |
| | D. a | 32,11 | 0,06 | 12,98 | 4,56 | 32,15 | 14,50 | 14,29 | |
| | D. b | 32,00 | 0,08 | 12,90 | 4,56 | 32,05 | 14,42 | 14,24 | |
| | E. a | 31,65 | 0,22 | 12,90 | 4,70 | 31,80 | 14,46 | 14,13 | |
| | E. b | 31,76 | 0,22 | 12,86 | 4,72 | 31,90 | 14,44 | 14,18 | |
| | F. a | 31,23 | 0,49 | 12,58 | 5,08 | 31,55 | 14,28 | 14,02 | |
| | F. b | 31,32 | 0,50 | 12,51 | 5,22 | 31,65 | 14,25 | 14,07 | |
| | G. a | 32,37 | 0,16 | 12,92 | 4,28 | 32,48 | 14,35 | 14,44 | |
| | G. b | 32,41 | 0,21 | 12,96 | 4,30 | 32,61 | 14,40 | 14,50 | |
| | H. | 32,39 | 0,15 | 12,95 | 4,28 | 32,49 | 14,38 | 14,44 | |
| | I. a | 29,57 | 2,51 | 12,25 | 5,40 | 31,25 | 14,04 | 13,89 | |
| | I. b | 29,65 | 2,43 | 12,28 | 5,40 | 31,27 | 14,08 | 13,90 | |
| | K. | 31,60 | 0,80 | 12,85 | 4,40 | 32,13 | 14,32 | 14,28 | |
| | L. | 32.27 | 0,47 | 13,32 | 2,85 | 32.59 | 14.27 | 14,48 | |

| | | α. | | | | β. | | γ. | Bemerkungen. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\ddot{S}i$ | $\ddot{A}l\ddot{F}e$ | $\dot{R}$ | $\dot{H}$ | $(\ddot{S}i)$ : | $(\dot{R})$ | $(\dot{R})$ | |
| 2. | A. | 31,94 | 0,39 | 13,46 | 2,52 | 32,2 : | 14,3 | 14,31 | Entsprechen alle der neueren Formel des Amphibols $(\dot{R})\,(\ddot{S}i) + (\dot{R})_3(\ddot{S}i)_2$ oder der älteren Amphibolformel $3\dot{R}\ddot{S}i + \dot{R}_2\ddot{S}i_2 + 2\dot{H}$. |
| | B. | 31,47 | 0,15 | 13,67 | 1,07 | 31,57 | 14,02 | 14,03 | |
| 3. | A. | | | | | 29,46 | 13,87 | | |
| | B. | | | | | 30,91 | 14,25 | 13,24 | |
| | C. | | | | | 29,03 | 12,35 | | |
| 4. | A. a | 32,17 | — | 12,74 | 4,37 | 32,17 | 14,20 | 14,30 | |
| | A. b | 32,34 | 0,07 | 12,89 | 4,29 | 32,39 | 14,32 | 14,39 | |
| | B. a | 32,44 | 0,06 | 12,94 | 4,25 | 32,48 | 14,36 | 14,44 | |
| | B. b | 32,54 | 0,06 | 13,05 | 4,18 | 32,58 | 14,44 | 14,48 | |
| 5. | A. a | 32,21 | — | 12,99 | 4,41 | | | | |
| | A. b | 32,18 | — | 12,80 | 4,25 | | | | |
| | A. c | 32,23 | 0,19 | 12,83 | 4,29 | | | | |
| | A. d | 32,37 | — | 12,83 | 4,25 | | | | |
| | B. | 32,29 | — | 12,75 | 4,42 | | | | |
| | C. a | 31,92 | — | 12,88 | 4,32 | | | | |
| | C. b | 32,35 | 0,03 | 12,89 | 4,35 | | | | |
| 6. | A. a | 31,76 | | 11,14 | 8,74 | 31,76 | 14,05 | 14,12 | Diese Zahlen, welche nach Abzug der d. $\ddot{C}$gehalte entsprechenden Menge $\dot{M}g\ddot{C}$ berechnet sind, geben gleichfalls die neuere Amphibolformel. |
| | A. b | 31,93 | | 11,21 | 4,73 | 31,93 | 14,12 | 14,19 | |
| | B. | 31,83 | — | 11,17 | 8,66 | 31,83 | 14,06 | 14,15 | |
| | C. | 30,22 | — | 10,54 | 8,57 | 30,22 | 13,39 | 13,43 | |
| | D. | 31,39 | 0,05 | 10,66 | 8,51 | 31,42 | 13,50 | 13,97 | |
| 7. | A. a | 26,38 | — | 10,30 | 4,96 | 26,38 | 11,95 | 11,72 | Die ältere Ansicht giebt d. At.-Verhältn. $\ddot{S}i : \dot{R} : \dot{H} = 6 : 7 : 3$. Da $3\dot{H} = 1\dot{M}g$, so ist $\ddot{S}i : (\dot{R}) = 6 : 8 = 3 : 4$. |
| | A. b | 26,81 | — | 10,49 | 3,56 | 26,81 | 11,68 | 11,91 | |
| | B. | 30,58 | 0,31 | 12,92 | 3,20 | 30,79 | 13,99 | 13,68 | |

| | | | α. | | | | β. | | γ. | Bemerkungen. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $\ddot{S}i$ | $\ddot{A}l\ddot{F}e$ | $\dot{R}$ | $\dot{H}$ | $(\ddot{S}i)$ : | $(\dot{R})$ | $(\dot{R})$ | |
| 1. | A. | a | 26,51 | 3,45 | 12,42 | 6,47 | 28,81 : | 14,58 | 14,42 | Entsprechen sehr nahe der Augit-Formel $(\dot{R})_3(\ddot{S}i)_2$. |
| | | b | 26,51 | 3,57 | 12,33 | 6,47 | 28,89 | 14,49 | 14,45 | |
| | | c | 25,83 | 3,63 | 12,22 | 6,98 | 28,25 | 14,54 | 14,13 | |
| 2. | A. | a | 30,35 | 0,04 | 13,55 | 5,83 | 30,38 | 15,49 | 15,19 | Aelt.F.: $2(\dot{R}\ddot{S}i+\dot{R}_3\ddot{S}i_2)+3\dot{H}$, neuere $(\dot{R})_3(\ddot{S}i)_2$ |
| | | b | 30,45 | 0,03 | 13,37 | 5,83 | 30,47 | 15,31 | 15,24 | Aelt.F: $3.\dot{R}_3\ddot{S}i_2+(\dot{R}_3\ddot{S}i+\ddot{A}l\ddot{S}i+3\dot{H})$ u. $4\dot{R}_3\ddot{S}i_2$ |
| 3. | A. | a | 27,15 | 3,42 | 13,62 | 3,59 | 29,43 | 14,82 | 14,73 | $+(\dot{R}_3\ddot{S}i+\ddot{A}l\ddot{S}i+3\dot{H}$ für A, a und b. $2\dot{R}_4\ddot{S}i_3+$ |
| | | b | 24,58 | 4,80 | 12,24 | 5,58 | 27,78 | 14,10 | 13,89 | |
| | B. | a | 26,56 | 4,49 | 12,59 | 5,78 | 29,56 | 14,51 | 11,78 | $(\dot{R}_3\ddot{S}i+\ddot{A}l\ddot{S}i+3\dot{H})$ für B. |
| | | b | 26,66 | 4,21 | 12,80 | 5,78 | 29,47 | 14,73 | 14,74 | Alle passen in d. neue Augitformel $(\dot{R})_3(\ddot{S}i)_2$. |
| | | c | 26,71 | 4,40 | 13,02 | 5,78 | 29,64 | 14,94 | 14,82 | |
| 4. | A. | a | 29,85 | 0,31 | 14,07 | 2,27 | 30,06 | 14,83 | 15,03 | Die Nephrite haben die Zusammensetz. der Augite, auch C, wenn man das von Kastner angegebene $\ddot{F}e$ in $\dot{F}e$ verwandelt, wie es in d. Tabelle geschehen ist. |
| | | b | 29,74 | 0,32 | 14,21 | 2,27 | 29,95 | 14,96 | 14,98 | |
| | B. | | 29,65 | 0,34 | 13,92 | 2,22 | 29,87 | 14,66 | 14,94 | |
| | C. | | | | | | 29,35 | 14,32 | | |
| 5. | A. | | 29,70 | — | 13,94 | 2,16 | 29,70 | 14,66 | 14,85 | |
| | B. | | 29,86 | — | 13,93 | 2,10 | 29,86 | 14,63 | 14,93 | |
| | C. | | 29,00 | 0,26 | 14,09 | 1,91 | 29,17 | 14,72 | 14,59 | Formel $(\dot{R})_3(\ddot{S}i)_2$. |
| | D. | | 28,30 | 0,51 | 14,37 | 1,07 | 28,64 | 14,72 | 14,32 | |
| | | | | | | | **III.** | | | |
| 1. | A. | a | 35,21 | — | 10,77 | 3,67 | 35,21 | 11,99 | 11,74 | Die ältere Ansicht entwickelt f. A mit Vernachlässigung d. Thonerde d. Formel $8\dot{R}\ddot{S}i+\dot{R}\ddot{S}i_2+3\dot{H}$, d. neuere $(\dot{R})\ddot{S}i$, also identisch, wenn $3\dot{H}=1\dot{M}g$ gesetzt wird u. ebenso ist es für B, wenn $3\ddot{A}l=2\ddot{S}i$ u. $3\dot{H}=1\dot{M}g$ ges. wird. |
| | | b | 35,31 | 0,07 | 10,89 | 3,65 | 35,36 | 12,11 | 11,79 | |
| | | c | 35,55 | 0,06 | 10,79 | 3,65 | 35,59 | 12,01 | 11,86 | |
| | | d | 35,76 | — | 10,59 | 3,67 | 35,76 | 11,81 | 11,92 | |
| | | | 35,28 | 0,11 | 10,57 | 3,68 | 35,26 | 11,80 | 11,79 | |
| | B. | | 11,11 | 23,10 | 7,49 | 3,11 | 26,51 | 8,53 | 8,84 | |

Aus dem bisher Angeführten ergiebt sich, dass der polymere Isomorphismus als Ausdruck für die Zusammensetzung der oben angeführten Mineralien nur drei generelle Formeln gebraucht, nämlich:

$(\dot{R})(\ddot{\ddot{S}}i) + (\dot{R})_3(\ddot{\ddot{S}}i)_2$ für die amphibolitischen Talke und Amphibole.

$(\dot{R})_2(\ddot{\ddot{S}}i)_2$ für die augitischen Talke und Augite.

$(\dot{R})(\ddot{\ddot{S}}i)$ für das neutrale Magnesiahydrosilicat

und unter diesen ist die erste nichts anderes, als eine Combination der zweiten und dritten.

So einfach und übersichtlich diese Formeln das Wesentliche in der chemischen Zusammensetzung grosser Mineralfamilien darlegen, so lassen sie doch das Charakteristische einer Species der Familie nicht erkennen und die Resultate der Analysen von Species gehen in ihnen unter, wenn nicht eine besondere Zergliederung der generellen Formel möglich wird. Diese ist möglich und der Verf. hat dies an einem Beispiel gezeigt, aber sie wird sehr schwierig bei verwickelteren Verhältnissen, als sie das zufällig gewählte Beispiel bietet und ist bei den Körpern, in denen Thonerde die Kieselerde vertritt, zur Zeit noch unmöglich, weil für letztern Fall noch hinreichende Beispiele fehlen.

Was nun die Zergliederung einer generellen Formel anlangt, so darf man vor allen Dingen nicht von der Ansicht ausgehen, dass die polymere Isomorphie die einander vertretenden Bestandtheile als isomorph im strengsten Sinne betrachte, sondern nur als homöomorph und zwar auch dieses nur innerhalb engerer Grenzen als beim monomeren Isomorphismus, so dass die homöomorphen Stoffe nur in mehr oder weniger scharf gesonderten Proportionen, gewissermassen sprungweise, nicht in allen möglichen, allmählich veränderlichen Verhältnissen einander ersetzen. Zergliedert man nun z. B. die generelle Augitformel der thonerdefreien Augite

$$(\dot{R})_3\ddot{\ddot{S}}i_2$$

und setzt die beiden Verbindungen

$$2\dot{R}\ddot{\ddot{S}}i + 3\dot{H} \text{ und } \dot{R}_3\ddot{\ddot{S}}i_2$$

homöomorph, so fragt sich, wie weit lässt sich die generelle Formel specialisiren und in die beiden stöchiometrischen Elemente

$$\dot{R}_3\ddot{S}i_2 = a$$
$$2\dot{R}\ddot{S}i + 3\dot{H} = b$$

überführen, so dass jedes augitische Mineral durch die Formel $ma + nb$ ausgedrückt werde? Dieselbe Frage entsteht für die amphibolitischen Mineralien, deren generelle Formel:

$$(\dot{R})\ddot{S}i + (\dot{R})_3\ddot{S}i_2$$

ist, welche sich möglichst einfach in die stöchiometrischen Elemente

$$\dot{R}\ddot{S}i + \dot{R}_3\ddot{S}i_2 = a$$
$$\text{und } 3\dot{R}\ddot{S}i + 3\dot{H} = b$$

zerlegen lässt und es sind in der Formel $ma + nb$ die Zahlen für die Coëfficienten m und n zu suchen. Dies führt der Verf. z. B. für den Talk von Tyrol (s. oben I. 1. A.) folgendermassen aus: Es ergiebt sich aus den Analysen das Sauerstoffverhältniss von $\ddot{S}i : \dot{R} : \dot{H} = 32{,}26 : 12{,}86 : 4{,}20 = 15 : 6 : 2$ oder in Atomen ausgedrückt $5 : 6 : 2$. Die Atomenrelationen in den beiden Elementen $[a] = \dot{R}\ddot{S}i$ $\dot{R}_3\ddot{S}i_2$ und $[b] = 3\dot{R}\ddot{S}i + 3\dot{H}$ sind aber für $\ddot{S}i : \dot{R} : \dot{H}$ in

$$[a] = 3 : 4 : 0$$
$$[b] = 3 : 3 : 3$$

und es folgen also die Bedingungsgleichen zur Ermittelung von m und n

$$3m + 3n : 4m + 3n = 5 : 6$$
$$4m + 3n : 3n = 6 : 2$$

d. h. aus jeder Gleichung ergiebt sich $2m = 3n$ und diese Identität der Gleichungen beweist die Möglichkeit der Combination $5\ddot{S}i$ $6\dot{R}$ und $2\dot{H}$. Da nun die kleinsten Werthe für m und n kurz $m = 3$ und $n = 2$ sind, so ist die Formel für den fraglichen Talk $3[a] + 2[b]$ d. h.

$$3.(\dot{R}\ddot{S}i + \dot{R}_3\ddot{S}i_2) + 2.(3\dot{R}\ddot{S}i + 3\dot{H})$$

Die Coëfficienten m und n brauchen natürlich in der Formel der hier besprochenen Mineralien nicht immer

einfache und runde Zahlen zu sein, denn eine Verbindung $ma+nb$ kann mit Mehr oder Weniger einer mit ihr homöomorphen Verbindung a oder b zusammenkrystallisirt sein und es kann wohl auch ein anderes homöomorphes Element, z. B. $\dot{R}\ddot{S}i_2+6\dot{H}$ für $\dot{R}_3\ddot{S}i_2$ eintreten. Eine grosse Anzahl von genauen Erfahrungsresultaten werden erst über diese Gesetze der polymeren Isomorphie Aufschluss geben müssen.

---

Als weitere Beispiele für den polymeren Isomorphismus führt der Verf. die Analyse mehrer wasserhaltiger Eisenoxyd-Kali-Sulphate an, die nach den ältern Ansichten nur höchst unwahrscheinliche Formeln liefern und in denen ein Theil des Wassers als Stellvertreter für Kali auftritt. Der Verf. hält diesen Ersatz für um so weniger anstössig, da in manchen Verbindungen auch Kali für Magnesia vicariirt.

Abgesehen von der genauen Uebereinstimmung der Analysen mit der Formel nach der neuern Theorie, hat der Verf. auch besonders darin eine Stütze für seine Annahme gefunden, dass der Theil des Wassers, der als basischer angenommen wird, erst bei höherer Temperatur entweicht und der Verlust bei 100° sich nur auf das nicht als basisches vorhandene Wasser erstreckt.

Die Analyse der nachstehend aufgezählten Verbindungen liess sich sehr genau und zwar so ausführen: das von hygroskopischer Feuchtigkeit freie Salz wurde im bedeckten Platintiegel bis zu constantem Gewicht geglüht, der Rückstand mit Wasser erschöpft, das ausgelaugte Eisenoxyd nach Behandlung mit Ammoniak ausgewaschen und geglüht. Die Schwefelsäure wurde in einer besondern Probe bestimmt; eben so der Wassergehalt durch Erhitzen bis zu einer gewissen Temperatur.

Wir stellen die Resultate in einer Tabelle zusammen, indem wir nachher unter correspondirenden Ziffern die näheren Angaben über Darstellung u. s. w. folgen lassen. Die Analysen von I. sind von Herrn Rob. Richter.

| | I. a. | I. b. | II. | III. | IV. | V. | VI. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\ddot{S}$ | 41,99 | 41,89 | 43,27 | 45,20 | 45,36 | 43,28 | 43,90 |
| $\dot{K}$ | 20,54 | 20,48 | 17,00 | 21,50 | 20,09 | 20,86 | 17,99 |
| $\ddot{F}e$ | 21,27 | 21,06 | 21,09 | 22,75 | 22,92 | 21,90 | 22,05 |
| $\dot{H}$ | 16,20 | 16,57 | 18,67 | 10,52 | 11,63 | 13,85 | 16,06 |

Berechnete Zusammensetzung:

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\ddot{S}$ | 41,94 | 42,69 | 45,13 | 45,56 | 43,48 | 44,29 |
| $\dot{K}$ | 20,58 | 16,76 | 22,15 | 20,12 | 21,34 | 17,39 |
| $\ddot{F}e$ | 20,97 | 21,34 | 22,57 | 22,78 | 21,74 | 22,14 |
| $\dot{H}$ | 16,51 | 19,21 | 10,15 | 11,54 | 13,44 | 16,18 |

I. Das schon lange bekannte Doppelsalz von **Maus**, welches durch theilweise Sättigung einer Eisenalaunlösung mit Kalilauge und freiwillige Verdunstung erhalten wird. Es krystallisirt in grossen hexagonalen Prismen mit gerader Endfläche.

Das Sauerstoffverhältniss der Bestandtheile ist:

| | $\ddot{S}$ | | $\ddot{F}e$ | | $\dot{K}$ | | $\dot{H}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| in a. | 25,19 | : | 6,38 | : | 3,49 | : | 14,40 |
| „ b. | 25,13 | : | 6,31 | : | 3,48 | : | 14,73 |

Atomverhältniss:

| $\ddot{S}$ | $\ddot{F}e$ | $\dot{K}$ | $\dot{H}$ |
|---|---|---|---|
| 12 | 3 | 5 | 21 |

Die ältere Ansicht kann daraus keine befriedigende Formel bilden und wenn man selbst, den Analysen ein wenig Zwang anthuend, die Atomproportion $\ddot{S} : \ddot{F}e : \dot{K} : \dot{H} = 8 : 2 : 3 : 14$ annimmt, so erhält man nur die sehr unwahrscheinliche Formel:

$$2\ddot{F}e\ddot{S}_2 + \dot{K}_2\ddot{S}_4 + 14\dot{H}.$$

Geht man aber mit Beibehaltung des Verhältnisses 12 : 3 : 5 : 21 von der Ansicht aus, dass 3 At. $\dot{H}$ 1 Atom Basis (hier $\dot{K}$) vertreten, so bleiben von den 21 Atomen $\dot{H}$ 9 At. Krystallwasser und 12 At. werden Basis für 4 At. $\ddot{S}$, und wenn man mit $(\dot{H})$ 3 At. $\dot{H}$ ausdrückt, so ergiebt sich die Formel:

$$3\ddot{F}e\ddot{S} + 5\dot{K}\ddot{S} + 4(\dot{H})\ddot{S} + 9\dot{H},$$

oder, da (Ḣ) mit Ṁg polymer-isomorph und Ṁg mit K̇ bisweilen isomorph ist, die Formel:

$$3\ddot{F}e\ddot{S} + 9(\dot{K})\ddot{S} + 9\dot{H}$$
$$(5a + 4b)$$

Die Klammer $5a + 4b$ bedeutet, dass $9(\dot{K})$ aus $5\dot{K}\ddot{S} = 5a$ und $4(\dot{H})\ddot{S} = 4b$ zusammengesetzt sei. Und noch einfacher ist die Formel:

$$\ddot{F}e\ddot{S} + 3(\dot{K})\ddot{S} + 3\dot{H}$$
$$(1^2/_3a + 1^1/_3b)$$

Dass nun von dem Gesammtwassergehalt ein Theil als basischer da sei, wurde durch einen Versuch klar. Nachdem das Salz lange bei 100° C. erhalten war, verlor es im Mittel aus zwei Versuchen 7,07 p. C. Wasser. Diese Menge stimmt aber genau mit dem Krystallisationswasser der eben erwähnten Formel überein und darnach besteht das Salz aus:

| | | |
|---|---|---|
| $\ddot{S}$ | 41,94 | |
| $\ddot{F}e$ | 20,97 | |
| $\dot{K}$ | 20,58 | |
| $\dot{H}$ | 9,43 | basisches |
| | 7,08 | Krystallisationsw. |
| | 100 | |

II. Dieses gelbe Pulver wurde durch Zerreiben von Eisenalaun unter absolutem Alkohol und Waschen mit letzterem erhalten. Es hat die Sauerstoffproportion $\ddot{S} : \ddot{F}e : \dot{K} : \dot{H} = 25{,}96 : 6{,}33 : 2{,}88 : 16{,}59$, entsprechend Atomen $12 : 3 : 4 : 24$.

Formel:

$$3\ddot{F}e\ddot{S} + 9(\dot{K})\ddot{S} + 9\dot{H}$$
$$= \ddot{F}e\ddot{S} + 3(\dot{K})\ddot{S} + 3\dot{H}$$
$$(1^1/_3a + 1^2/_3b)$$

Das basische Wasser beträgt nach der Rechnung 12,01 p. C., das Krystallwasser 7,2 p. C. Der Verf. giebt an, dass das Salz bei 100° C. 11,33 und 11,51 p. C. verloren habe; diese Zahlen stimmen aber nicht mit dem Krystallwasser, sondern gerade im Gegentheil mit dem basischen

Wasser überein. Der Verf. sucht diese paradoxe Erscheinung doch als natürlich zu erklären, indem auch bei den Vitriolen $\dot{R}\ddot{S}+7\dot{H}$ 6 Atome $\dot{H}$ früher entweichen, obwohl sie nach seiner Ansicht basisch sind. Indessen wenn das basische Wasser kein Privilegium in Bezug auf das spätere Entweichen vor dem Krystallwasser hat, so fehlt jedes Kriterium und man kann dann je nach Verlangen aus basischem Krystallwasser und aus diesem jenes machen.

III. Eisenalaunlösung mit absolutem Alkohol gefällt und den Niederschlag etwas gekocht, giebt ein gelbes Pulver, dessen Bestandtheile das Sauerstoffverhältniss $\ddot{S} : \ddot{F}e : \dot{K} : \dot{H} = 27{,}12 : 6{,}82 : 3{,}65 : 9{,}38$ besitzen, also ein Atomenverhältniss $= 12 : 3 : 5 : 12$.

Formel:

$$3\ddot{F}e\ddot{S}+9(\dot{K})\ddot{S}$$
$$(5a+4b)$$

einfachste:

$$\ddot{F}e\ddot{S}+3(\dot{K})\ddot{S}$$
$$(1^2/_3a+1^1/_3b)$$

Dies ist dieselbe Zusammensetzung, wie die des bei 100° C. entwässerten Salzes I.

IV. Ein gelbes Pulver, welches aus einer concentrirten Alaunlösung durch Fällen mit absolutem Alkohol und Trocknen des Niederschlags unter der Luftpumpe erhalten wurde. Sauerstoffverhältniss von $\ddot{S} : \ddot{F}e : \dot{K} : \dot{H} = 27{,}22 : 6{,}87 : 3{,}41 ; 10{,}33$. Atomverhältniss $12 : 3 : 4^1/_2 : 13^1/_2$.

Formel:

$$3\ddot{F}e\ddot{S}+9(\dot{K})\ddot{S}$$
$$(4^1/_2a+4^1/_2b)$$

einfachste:

$$\ddot{F}e\ddot{S}+3(\dot{K})\ddot{S}$$
$$(1^1/_2a+1^1/_2b)$$

V. Das Salz I., längere Zeit an einem temperirten Ort aufbewahrt, verwittert und hat dann das Sauerstoff-Verhältniss $\ddot{S} : \ddot{F}e : \dot{K} : \dot{H} = 25{,}97 : 6{,}57 : 3{,}53 : 12{,}41$.

Atomverhältniss:

$$12 : 3 : 5 : 16^1/_2.$$

Formel:

$$3\ddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}\ddot{\mathrm{S}} + 5\dot{\mathrm{K}}\ddot{\mathrm{S}} + 4(\dot{\mathrm{H}})\ddot{\mathrm{S}} + 4^1/_2\dot{\mathrm{H}}$$

$$3\ddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}\ddot{\mathrm{S}} + 9(\dot{\mathrm{K}})\ddot{\mathrm{S}} + 4^1/_2\dot{\mathrm{H}}$$

$$(5\mathrm{a} + 4\mathrm{b})$$

facher:

$$2\ddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}\ddot{\mathrm{S}} + 3(\dot{\mathrm{K}})\ddot{\mathrm{S}} + 3\dot{\mathrm{H}}$$

$$(1^2/_3\mathrm{a} + 1^1/_3\mathrm{b})$$

Bei 100° verlor das Salz 3,66 p. C., was genau dem ystallisationswasser entspricht.

VI. Ein braungrünes krystallinisches Pulver, ebenso rgestellt wie No. IV., nur dass der Niederschlag 13 Tage ıg bei 18° C. stehen gelassen war.

| Sauerstoff von | $\ddot{\mathrm{S}}$ : | $\ddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}$ : | $\dot{\mathrm{K}}$ : | $\dot{\mathrm{H}}$ |
|---|---|---|---|---|
| | 26,43 | 6,62 | 3,05 | 14,27 |
| Atomverh. | 12 | 3 | 4 | $19^1/_2$ |

Formel:

$$3\ddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}\ddot{\mathrm{S}} + 4\dot{\mathrm{K}}\ddot{\mathrm{S}} + 5(\dot{\mathrm{H}})\ddot{\mathrm{S}} + 4^1/_2\dot{\mathrm{H}}$$

$$3\ddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}\ddot{\mathrm{S}} + 9(\dot{\mathrm{K}})\ddot{\mathrm{S}} + 4^1/_2\dot{\mathrm{H}}$$

$$(4\mathrm{a} + 5\mathrm{b})$$

nfacher:

$$2[\ddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}\ddot{\mathrm{S}} + 3(\dot{\mathrm{K}})\ddot{\mathrm{S}}] + 3\dot{\mathrm{H}}$$

$$(1^1/_2\mathrm{a} + 1^2/_3\mathrm{b})$$

---

Die Untersuchung der bisher angeführten Verbinıngen und namentlich der Mineralien aus der Familie ır Talke hatte zwar rücksichtlich der Zusammensetzung ichliche Belege für die Annahme des polymeren Isoorphismus, aber nicht in morphologischer Beziehung geefert. Denn keines jener Mineralien war deutlich krysllisirt, wenn auch von krystallinischer Structur, und ıwöhnlich besitzen sie solch eigenthümliches Aussehen, ıss man sie als nicht homogen betrachten konnte und ıher für Pseudomorphosen ansah. Der Verf. kann sich cht dazu verstehen, sie als pseudomorphe Bildungen zu ıtrachten, sondern nennt sie Paramorphosen und hält ren Wassergehalt nicht für einen spätern Eindringling, elmehr für einen ursprünglichen Bestandtheil ihrer Zummensetzung, so dass erst in Folge weiterer Veränderung

sich innerhalb der ursprünglichen Krystall-Umrisse ein Aggregat von Krystallindividuen anderer Form gebildet habe, etwa wie wir es am schwefelsauren Nickeloxydul beobachten können.

Um diese Ansicht zu stützen, hat der Verf. eine Reihe Analysen von *Epidoten* und *Vesuvianen* beigebracht, Mineralien, deren Aeusseren sicherlich keine Pseudomorphose anzusehen ist, da sie durchsichtig, hart und völlig homogen sind.

Ein Theil der Epidote ist von Hrn. Stockar-Escher, der andere von dem Verf. gemeinschaftlich mit Herrn Rob. Richter und die Vesuviane sind von beiden letztern analysirt. Herr Stockar-Escher verfuhr auf die bekannte ältere Art zur Abscheidung der Kieselsäure von den andern Bestandtheilen des mit $\dot{N}a\ddot{C}$ geschmolzenen Minerals und zur Trennung der $\ddot{A}l$ von $\ddot{F}e$ und $\dot{C}a$; die $\ddot{A}l$ wurde durch dreimalige Behandlung des Niederschlags mit Kalihydrat vom $\ddot{F}e$ geschieden und das $\ddot{F}e$ von anhängenden Spuren $\dot{C}a$ durch Lösen in Salzsäure und Fällung mittelst Ammoniak. Alle Epidote enthielten Spuren Talkerde und Manganoxydul, die nicht bestimmt wurden, dagegen kein Eisenoxydul und kein Fluor.

Den Kohlensäuregehalt mancher Epidote, den Hermann fand, konnte weder Stockar-Escher noch der Verf. entdecken. Die genaue Bestimmung des Wassers erforderte starkes Glühen mittelst Gebläse. Der Verf. und Richter analysirten nach der im Beginn dieser Mittheilung angegebenen Methode und bestimmten ausserdem die geringen Mengen Talkerde nach einem von Richter früher (s. ds. Journ. LXIV, 378) veröffentlichten Verfahren.

Wir stellen in zwei Tabellen die Resultate der Analysen zusammen und geben die nöthigen Erläuterungen hinterdrein. Die erste Tabelle enthält die Zusammensetzung der Epidote, die zweite die der Vesuviane. Die Buchstaben E. und S. bedeuten Escher und Scheerer in Gemeinschaft mit Richter.

## I.

| | | $\ddot{Si}$ | $\ddot{Al}$ | $\ddot{Fe}$ | $\dot{Ca}$ | $\dot{Mg}$ | $\dot{H}$ | Summe. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | a | 38,13 | 26,42 | 9,74 | 23,30 | — | 2,02 | 99,61 | E. |
| | b | 37,96 | 26,35 | 9,71 | 23,77 | — | 2,02 | 99,81 | |
| 2 | a | 38,43 | 26,18 | 8,77 | 24,13 | — | 2,46 | 99,97 | E. |
| | b | 38,42 | 26,62 | 8,72 | 23,66 | — | 2,46 | 99,98 | |
| 3 | | 38,39 | 28,48 | 7,56 | 22,64 | — | 2,30 | 99,37 | E. |
| 4 | a | 37,98 | 27,63 | 8,23 | 23,58 | — | 2,04 | 99,46 | E. |
| | b | 38,18 | 27,85 | 8,30 | 23,48 | — | 2,04 | 99,85 | |
| 5 | a | 37,70 | 27,49 | 9,12 | 23,87 | — | 2,33 | 100,51 | E. |
| | b | 37,62 | 27,22 | 8,67 | 23,94 | — | 2,33 | 99,78 | |
| 6 | a | 38,21 | 27,45 | 8,76 | 22,80 | — | 2,41 | 99,63 | E. |
| | b | 38,35 | 27,60 | 8,56 | 22,94 | — | 2,41 | 99,86 | |
| 7 | a | 37,33 | 22,27 | 15,72 | 22,50 | — | 2,35 | 100,17 | E. |
| | b | 38,36 | 21,78 | 15,62 | 22,59 | — | 2,35 | 99,70 | |
| | c | 37,56 | 20,78 | 16,49 | 22,70 | 0,29 | 2,09 | 99,91 | Spur HCl. S. |
| 8 | | 37,59 | 20,73 | 16,57 | 22,64 | 0,41 | 2,11 | 100,05 | 0,02 HCl. S. |
| 9 | | 37,65 | 20,64 | 16,50 | 22,32 | 0,46 | 2,06 | 99,63 | $\dot{Mn}$ 0,49, HCl 0,01 S. |
| 10 | | 38,99 | 25,76 | 9,99 | 22,76 | 0,61 | 2,05 | 100,16 | Spur HCl. S. |

## II.

| | | Sauerstoffgehalt. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\ddot{Si}$ | $\ddot{R}$ | $\dot{R}$ | $\dot{H}$ | |
| 1 | a | 19,79 | 15,26 | 6,66 | 1,79 | Mittel 19,73: 15,28:6,66:2,02 |
| | b | 19,70 | 15,22 | 6,79 | 1,79 | |
| 2 | a | 19,95 | 14,86 | 6,89 | 2,18 | |
| | b | 19,95 | 15,05 | 6,76 | 2,18 | |
| 3 | | 19,93 | 15,57 | 6,47 | 2,04 | |
| 4 | a | 19,71 | 15,37 | 6,74 | 1,81 | |
| | b | 19,82 | 15,50 | 6,71 | 1,81 | |
| 5 | a | 19,57 | 15,57 | 6,82 | 2,07 | |
| | b | 19,53 | 15,34 | 6,84 | 2,07 | |
| 6 | a | 19,83 | 15,45 | 6,51 | 2,14 | |
| | b | 19,91 | 15,46 | 6,55 | 2,14 | |
| 7 | a | 19,38 | 15,11 | 6,43 | 2,09 | |
| | b | 19,39 | 14,85 | 6,45 | 2,09 | |
| | c | 19,50 | 14,64 | 6,59 | 1,86 | Mittel 20,0: 14,96:6,76:1,88 |
| 8 | | 19,52 | 14,66 | 6,63 | 1,89 | |
| 9 | | 19,50 | 14,60 | 6,67 | 1,84 | |
| 10 | | 20,24 | 15,03 | 6,73 | 1,82 | |

Daraus lässt sich nach der älteren Ansicht nur das Atomverhältniss:

| $\dddot{Si}$ | $\ddot{R}$ | $\dot{R}$ | $\dot{H}$ |
|---|---|---|---|
| 4 | 3 | 4 | 1 |

ableiten, und die günstigste Formel wird

$$2(\dot{R}_2\dddot{Si} + \ddot{R}\dddot{Si}) + \ddot{R}\dot{H}.$$

Berechnet man aber nach der Theorie des polymeren Isomorphismus die Sauerstoffgehalte, so ergiebt sich sehr übereinstimmend deren Verhältniss in $(\dddot{Si}) : (\dot{R}) = 4 : 1$ und daraus die Formel $(\dot{R})_3(\dddot{Si})_4$ oder genauer

$$\underset{1/9}{(\dot{R})_3}\underset{1/3}{(\dddot{Si})_4}$$

d. h. eine Verbindung von der Form $\dot{R}_3\dddot{Si}_4$, in welcher $^1/_9$ von $\dot{R}_3$ polymer-isomorph durch eine entsprechende Menge von Wasser und $^1/_3$ von $\dddot{Si}_4$ polymer-isomorph durch eine entsprechende Quantität von $\ddot{R}$ ersetzt ist.

I. 1. Epidot von Guttannen. Reihenförmig gruppirte Krystalle. Bräunlich bis olivengrün, durchscheinend bis halb durchsichtig. Spec. Gewicht 3,373. Neben Bergkrystall, Adular und Byssolith.

2. Epidot vom Sustenhorn. Büschelförmige Krystalle auf graulichem Bergkrystall. Spec. Gewicht 3,326. Grünlich braun, durchscheinend. Neben Chlorit und Albit.

3. Epidot von Lole im Magis (Niederrheinthal). Grünbraune, glasglänzende, halbdurchsichtige Krystalle von 3,359 spec. Gew. Begleiter: Byssolith, Kalkspath, Bergkrystall und Titanit.

4. Escherit vom Gotthardt. Bräunlich gelbe büschelförmige Zusammenhäufungen von 3,384 spec. Gew. auf einem weissen körnigen und späthigen Feldspathgestein. Begleiter: Helminth, Bergkrystall, Adular und Prehnit.

5. Epidot von Kaverdiras (Vorderrheinthal). Verwachsene kleine bräunlich grüne Krystalle von lebhaftem Glasglanz und 3,369 spec. Gewicht.

6. Epidot vom Gotthardt. Lose bräunlich grüne Krystalle von 3,378 spec. Gewicht.
7. Epidot von Bourg d'Oisans, allgemein bekannt.
8. Epidot von Arendal. Durchscheinende Krystalle in Quarz oder Kalkspath eingewachsen.
9. Epidot von Traversella. Grosse Krystalle, begleitet von Traversellit, Pyroxen, Granat, Chlorit, Kalkspath und Quarz.
10. Epidot von demselben Fundort wie oben 1.

---

Die Analysen der Vesuviane wurden vom Verf. mit Herrn Richter auf dieselbe Art ausgeführt, wie die der Epidote. Zur Bestimmung des $\dot{F}e$ in manchen Exemplaren schmolz man das Mineral mit $\dot{N}a\ddot{P}$ und behandelte es dann mit Salzsäure und Natriumgoldchlorid, — Alles in einer Kohlensäure-Atmosphäre.

Die Resultate der Analysen sind:

II.

| | $\ddot{S}i$ | $\ddot{A}l$ | $\ddot{F}e$ | $\dot{M}n$ | $\dot{C}a$ | $\dot{M}g$ | $\dot{H}$ | HCl | Summe. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 37,35 | 11,85 | 9,23 | — | 32,70 | 6,03 | 2,725 | 0,015 | 99,90 |
| 2. | 37,80 | 12,11 | 9,36 | Spur | 32,11 | 7,11 | 1,67 | | 100,16 |
| 3. | 37,73 | 13,49 | 5,95 | 0,47 | 37,49 | 1,98 | 1,89 | $\dot{F}e$ 0,95 | 99,95 |

Sauerstoffgehalt im Mittel aus den drei Analysen:

| $\ddot{S}i$ | $\ddot{R}$ | $\dot{R}$ | $\dot{H}$ |
|---|---|---|---|
| 19,53 | 8,28 | 11,86 | 1,86 |

II. 1. Vesuvian von Ala in Piemont, glasglänzend dunkelgrüne Krystalle, in dünnen Stücken durchsichtig.
2. Krystalle von dem allgemein bekannten Vorkommen am Vesuv.
3. Flächenreiche glasglänzende braungrüne Krystalle von Eger in Norwegen.

Nach den eben angeführten Sauerstoffverhältnissen entwickelt die ältere Ansicht die Formel

$$3\dot{R}_3\ddot{S}i + 2\ddot{R}\ddot{S}i + \dot{H},$$

welche allerdings für die Vesuviane von Eger und vom Vesuv gut passt, aber mit dem Thonerdegehalt dessen von Ala um fast 1 p. C. differirt. Nach der Theorie des polymeren Isomorphismus ergeben sich die Sauerstoffverhältnisse von

$$(\ddot{\mathrm{Si}}) : (\dot{\mathrm{R}}) = 2 : 1$$

und daraus die allgemeine Formel:

$$(\dot{\mathrm{R}})_3\,(\ddot{\mathrm{Si}})_2,$$
$$^1/_n \quad ^1/_m$$

welche für die einzelnen Arten wieder specialisirt werden kann in:

$$(\dot{\mathrm{R}})_3\,(\ddot{\mathrm{Si}})_2 \text{ für den von Ala,}$$
$$^1/_{15} \quad ^2/_9$$

$$(\dot{\mathrm{R}})_3\,(\ddot{\mathrm{Si}})_2 \text{ für die von Eger und vom Vesuvian.}$$
$$^1/_{25} \quad ^2/_9$$

In beiden bezeichnen die Brüche unter der Formel dasselbe wie oben bei den Epidoten.

Ob in der allgemeinen Formel $^1/_n$ auch noch andere Werthe, als die in den obigen specialisirten Formeln angenommen werden können, muss die Erfahrung lehren, aber es ist nicht unwahrscheinlich; dagegen scheint $^1/_m$ stets $= ^2/_9$ zu sein, wenigstens trifft dieses auch bei dem Vesuvian von Wilui zu, der kein Wasser enthält und die Zusammensetzung:

$$\dot{\mathrm{R}}_3\,(\ddot{\mathrm{Si}})_2$$
$$^2/_9$$

besitzt.

Obwohl die den Vesuvianen zukommende allgemeine Formel $(\dot{\mathrm{R}})_3(\ddot{\mathrm{Si}})_2$ auch die der Augite ist, darf man doch bei beiden nicht gleiche Krystallform voraussetzen und eben so wenig den Vesuvian als dimorph betrachten, denn bei homöomorphen Substanzen ist eben eine gleiche stöchiometrische Formel bei abweichender Krystallgestalt in der Ordnung. Was aber den Vesuvian als besonderes Mineral charakterisirt, ist seine specielle Formel

$$(\dot{\mathrm{R}})_3\,(\ddot{\mathrm{Si}})_2,$$
$$^1/_n \quad ^2/_9$$

he, wie bei den Epidoten, die Vertretung der polymer-
orphen Bestandtheile $\dot{R}$ und $\ddot{S}i$ in bestimmten Pro-
onen ausdrückt.

Die Mineralien, denen das allgemeine Formel-Schema $\ddot{S}i)_2$ zukommt, sind:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Wollastonit | | $\dot{C}a_3\ddot{S}i$ | |
| Augit | normaler | $\left.\begin{matrix}\dot{C}a_3\\ \dot{M}g_3\\ \dot{F}e_3\end{matrix}\right\}\ddot{S}i_2$ | |
| | thonerdehaltiger | $\left.\begin{matrix}\dot{C}a_3\\ \dot{F}e_3\\ \dot{M}g_3\end{matrix}\right\}(\ddot{S}i)_2$ | |
| Diallag, Traversellit etc. | | $\left.\begin{matrix}\dot{C}a\\ \dot{M}g\\ \dot{F}e\\ (\dot{H})\end{matrix}\right\}(\ddot{S}i)_2$ | In $(\ddot{S}i)$ ist nicht blos $\ddot{A}l$, sondern auch $\ddot{F}e$ inbegriffen. |
| Malk, Diallag von Pressnitz | | $\left.\begin{matrix}\dot{M}g_3\\ (\dot{H})_3\end{matrix}\right\}(\ddot{S}i)_2$ | |
| Vesuvian | | $\left.\begin{matrix}\dot{C}a_3\\ \dot{M}g_3\\ (\dot{H})_3\end{matrix}\right\}(\ddot{S}i)_2$ | |
| Spinell | | $\dot{R}_3(\ddot{S}i)_2$. | Hier besteht $\ddot{S}i$ fast ganz aus $\ddot{A}l$ oder $\ddot{F}e$. |

Unter diesen sind 1—4 monoklinoëdrisch und 2—4
öomorph, der Vesuvian viergliedrig und der Spinell
lär; man kann also den Vesuvian als Mittelglied be-
ıten zwischen der Augit- und Spinell-Gruppe, und
· bestehend aus 7 Atomen Augit und 6 At. Spinell.

# LVI.

# Ueber den Wassergehalt des Vesuvians.

Von

**Magnus.**

(Aus den Berichten der Berliner Akademie.)

Die Untersuchung, welche Scheerer über die Zusammensetzung des Vesuvians vor Kurzem veröffentlicht hat*), veranlasste mich, die folgenden, schon vor einiger Zeit angestellten Versuche mitzutheilen.

Vor vielen Jahren habe ich mich mit den Vesuvianen beschäftigt und auch mehrere derselben geschmolzen. Als ich den Gewichtsverlust bestimmte, welchen der Vesuvian vom Wiluiflusse erleidet, fand ich, dass dieser nur 0,791 p. C. seines Gewichtes beim Schmelzen verlor**). Eine Menge, die so gering war, dass man sie als durch die Ungenauigkeit der Beobachtung veranlasst betrachten musste. Als indess Herr Prof. Rammelsberg***) vor einiger Zeit bei mehreren Vesuvianen gefunden hatte, dass sie zwischen 2 und 3 p. C. beim Schmelzen verlieren, sah ich mich veranlasst, den Vesuvian vom Wiluifluss von Neuem in dieser Beziehung zu untersuchen. Ich fand wieder sehr nahe denselben Verlust, nämlich 0,734 p. C. Da aber andere Vesuviane, die ich geschmolzen habe, einen eben so grossen Verlust erlitten, wie ihn Prof. Rammelsberg angiebt, nämlich 2 bis 3 p. C., so schien es mir unzweifelhaft, dass der Vesuvian eine flüchtige Substanz enthalte. Auch überzeugte ich mich bald, dass er in höherer Temperatur Wasser mit sehr kleinen Mengen von Kohlensäure abgiebt.

Um diese Substanzen zu bestimmen, verfuhr ich auf folgende Weise. Das Fossil wurde in einem Schiffchen

*) Poggend. Ann. Bd. XCV, p. 520. (S. vorsteh. Aufsatz.)
**) Ebend. Bd. XX, p. 477.
***) Ebend. Bd. XCIV, p. 92.

as Platinblech in eine Porcellanröhre gebracht, die in nem Windofen lag. Da die Hitze, welche derselbe eferte, nicht ausreichte, um Wasser aus dem Vesuvian uszutreiben, so wurde dieselbe durch Anwendung eines arken Gebläses gesteigert. Während der Erhitzung urde entweder atmosphärische Luft oder Stickgas sehr ngsam durch die Röhre geleitet. Das Gas ging, bevor s in die Röhre trat, zuerst durch eine concentrirte Auflösung von kaustischem Kali, sodann durch Barytwasser, nd darauf durch eine zwei Fuss lange Chlorcalciumröhre. Auf diese Weise konnte ich sicher sein, dass die Luft, wenn sie mit dem Vesuvian in Berührung kam, weder Kohlensäure noch Wasserdampf enthielt. Aus der Porcellanröhre ging die Luft zunächst durch eine lange, enge Glasröhre, die an einer Stelle zu einer Kugel ausgeblasen war, und zur Aufnahme des Wassers diente, weshalb sie von aussen abgekühlt wurde. Der nicht verdichtete Wasserdampf, so wie die Kohlensäure wurden ganz so wie bei den organischen Analysen bestimmt, nur wandte ich statt kaustischen Kalis Barytwasser an, um sogleich beobachten zu können, ob sich Kohlensäure entwickelt.

Erst wenn der Vesuvian seinem Schmelzpunkt nahe war, entwickelte sich Wasser, und gleichzeitig begann das Barytwasser sich zu trüben. Die Hitze musste hierfür so hoch gesteigert werden, dass die Glasur des Porcellans weich wurde. Dadurch entstand der Uebelstand, dass das Platinschiffchen mit der Glasur zusammenschmolz. Um dies zu vermeiden, befestigte ich das Platinschiffchen auf vier Drahtspitzen, die, wenn sie mit der Glasur zusammengeschmolzen waren, leicht gelöst werden konnten. Dadurch wurde es möglich, das Platinschiffchen mit dem Vesuvian nach Beendigung des Versuchs zu wägen und den Gewichtsverlust zu bestimmen. Da indess stets einige Gewalt angewendet werden musste, um die Platinspitzen abzubrechen, so war diese Bestimmung nicht mit voller Sicherheit auszuführen.

Die Vesuviane wurden stets nur in vollkommen klaren Crystallen angewandt. Von jedem derselben wurde so viel Kohlensäure erhalten, dass das Barytwasser sich stark

trübte; aber doch war die Menge derselben so gering, dass sie nur in zwei Fällen bestimmt werden konnte. Das erhaltene Wasser reagirte schwach sauer, doch war es nicht möglich, irgend eine andere als Kohlensäure in demselben aufzufinden. Die Menge des Wassers war nahe dem Gewichtsverlust gleich, welchen das Fossil erfahren hatte, bisweilen etwas geringer, bisweilen etwas grösser, was offenbar von der Unsicherheit herrührte, welche in der Bestimmung des Gewichtsverlustes lag.

Die erhaltenen Werthe sind folgende:

| Vesuvian von | Angewandt Grm. | Verlust in p. C. | Wasser p. C. | Kohlensäure p. C. |
|---|---|---|---|---|
| Slatust | 4,636 | 2,54 | 2,44 | 0,15 |
| Ala | 9,848 | 3,18 | 2,98 | unbestimmb. |
| Vesuv (grüner) | 10,7335 | 2,63 | 0,29 | desgl. |
| Vesuv (brauner) | 7,814 | 1,73 | 1,79 | 0,06 |
| Derselbe | 7,970 | 1,55 | 2,03 | unbestimmb. |

Ich würde diese Versuche nicht veröffentlichen, da ihre Resultate zum Theil schon durch Herrn Professor Scheerer's Arbeit bekannt sind, wenn sie mir nicht von besonderem Interesse dadurch zu sein schienen, dass der Vesuvian das Wasser erst bei einer so ausserordentlich hohen Temperatur abgiebt. Herr Prof. Scheerer erwähnt diesen Umstand nicht, in dem offenbar der Grund liegt, weshalb man das Wasser früher nicht in den Vesuvianen gefunden hat. Denn wer konnte früher wohl voraussetzen, dass ein Fossil, welches in der vollsten Rothglühhitze nichts an Gewicht verliert, noch Wasser enthalte.

Es ist schwierig zu ermitteln, bis zu welcher Temperatur man die Vesuviane erhitzen darf, ohne dass sie Wasser verlieren. Weder durch eine Spiritus- noch durch eine Gaslampe mit doppeltem Luftzug konnte ich die geringste Menge von Wasser austreiben. Es gelang dies nur durch Anwendung eines Gebläses. Als mittelst eines solchen der Vesuvian in einem offenen Tiegel erhitzt wurde, in dem gleichzeitig ein Stückchen Silber lag, zeigte er selbst nachdem das Silber geschmolzen war, keinen Gewichtsverlust. Auf diese Weise habe ich mich bei

esuvianen von verschiedenen Fundorten überzeugt, dass
e bei der Temperatur, bei der das Silber schmilzt, noch
in Wasser abgeben.

Da ich früher gefunden hatte, dass die Granate, wie
e Vesuviane, durch Schmelzen ein geringeres spec. Gew.
nehmen, so lag mir besonders daran, zu wissen, ob auch
e Granate beim Schmelzen Wasser verlieren. Auf meinen
unsch hat deshalb Herr Weber, dessen umsichtiger
ilfe ich mich bei diesen Versuchen zu erfreuen hatte,
n einer Anzahl Vesuvianen und Granaten den Gewichts-
rlust bestimmt.

Die geringen Gewichtsverluste, welche bei dem Gros-
lar und Kaneelstein beobachtet wurden, haben ihren
und ohne Zweifel in einer Veränderung des Oxy-
tionsgrades des in ihnen enthaltenen Eisens, denn sie
chienen nach dem Schmelzen ganz dunkel, fast schwarz.
e Granate enthalten daher kein Wasser.

Die Gewichtsverluste waren folgende:

| Vesuvian von | Angewandt Grm. | Verlust Grm. | p. C. |
|---|---|---|---|
| Slatoust | 2,1635 | 0,058 = | 2,68 |
| Derselbe | 1,3100 | 0,0275 = | 2,10 |
| Banat | 2,8135 | 0,068 = | 2,41 |
| Derselbe | 2,5965 | 0,0625 = | 2,41 |
| Wilui | 1,9075 | 0,014 = | 0,73 |
| Egg bei Christiansand | 2,1175 | 0,047 = | 2,21 |
| Derselbe | 1,9845 | 0,0435 = | 2,19 |
| Vesuv (grüner) | 2,0715 | 0,058 = | 2,80 |
| Vesuv (brauner) | 2,1425 | 0,050 = | 2,33 |
| Derselbe | 1,8555 | 0,040 = | 2,15 |
| Ala | 0,9345 | 0,029 = | 3,10 |
| Granat. | | | |
| Grossular vom Wilui | 2,429 | 0,003 = | 0,12 |
| Almandin von Slatoust | 4,712 | 0,000 = | 0,00 |
| Rother Kaneelstein | 3,4755 | 0,009 = | 0,25 |
| Derselbe | 2,9085 | 0,010 = | 0,34 |

# LVII.

# Zusammensetzung des Wassers einiger Seen und Quellen im persisch-türkischen Grenzgebiet unweit des Ararat.

Die Proben nachstehend genannter Wasser sind von W. K. Loftus gesammelt und durch H. M. Witt (Phil. Mag. XI. Nò. 72, p. 257) untersucht worden.

1. *Wasser des Sees Urumiah.*

Dieser See, dessen Länge ungefähr 82 (engl.) Meilen und Breite 24 Meilen beträgt, liegt 4100 Fuss über dem Meere; sein Wasser ist tief azurblau und zeichnet sich durch eine düstere Stille und Leblosigkeit aus. Kleine Tangbruchstücke, mit Salz gesättigt, bilden am Ufer des Sees eine Erhöhung und schicken unter einer heissen Sonne ekelerregende verderbliche Dünste aus. Das Wasser ist so stark salzhaltig, dass ein darin schwimmender Mann, als er herauskam, mit einer weissen Kruste überzogen war.

Die untersuchte Probe ist bei Guverjin Kalah am nordwestlichen Ufer geschöpft am 14. August 1852, 11 U. M. bei einer Temperatur des Wassers von $25^1/_2{}^0$ C. Sie roch noch stark nach Schwefelwasserstoff und war noch mit Kohlensäuregas übersättigt, schmeckte scharf salzig; jeder Tropfen hinterliess beim Verdunsten einen reichlichen Rückstand und eine etwas grössere Portion gab beim freiwilligen Verdunsten in einigen Stunden die bekannten treppenförmigen Krystallagglomerate von Kochsalz in beträchtlicher Menge.

Das spec. Gewicht ist = 1,18812. Das Wasser hinterlässt beim Verdampfen 31,2 p. C. festen Rückstand und davon sind 24,6 Chlornatrium; der Rest besteht hauptsächlich aus kohlensauren Alkalien und einer geringen Menge schwefelsaurer und kohlensaurer Salze des Kalks und der Magnesia.

Dieser See, dessen Salzgehalt beinahe gleich dem einer völlig gesättigten Soole ist, verdankt seine Ent-

stehung wohl denselben Ursachen, wie die benachbarten grossen Binnenseen, der caspische und Aralsee, und da sich erfahrungsmässig seine Wassermasse allmählich vermindert, so ist er durch Verdunstung eine so gesättigte Salzsoole geworden. In seiner Nachbarschaft gab es noch andere Wasserbecken, die nun aufgetrocknet sind und ein grosses Salzbett hinterlassen haben.

### 2. *Schwefelquelle Issi Su, zwischen Dilman und Guverjin Kalah.*

Sie liegt nordwestlich vom See Urumiah, entspringt unter einem blauen Kalkstein, der starken Geruch nach Schwefel (Schwefelwasserstoff?) aushaucht, und setzt beträchtliche Mengen kohlensauren Natrons, meistens weiss, häufig auch gelb oder roth gefärbt, als Efflorescenzen ab.

Das Wasser enthält bedeutende Mengen Schwefelwasserstoff, weit mehr als das des Urumiah-Sees, hat ein spec. Gewicht = 1,0142 und giebt beim Verdampfen 1,4 p. C. festen Rückstand, in welchem Kalk, etwas Magnesia, Alkalien, Chlor, Schwefel- und Kohlensäure, Kieselsäure und eine Spur Eisen enthalten sind.

Die Versuche ergaben folgende Zusammensetzung für 100 Theile des Wassers:

| | |
|---|---|
| Schwefels. Kalk | 0,0211 |
| Schwefels. Natron | 0,0189 |
| Chlornatrium | 0,1792 |
| Kohlens. Natron mit Spur. | |
| von $\dot{C}a\breve{C}$, $\dot{M}g\breve{C}$ u. $\ddot{F}e$ | 1,1820 |
| Kieselerde | 0,0017 |
| | 1,4029 |

### 3. *Travertin-Quellen.*

Nördlich von der Selmas-Ebene finden sich zahlreiche Kalktuff-Quellen und unter diesen sind die in der Umgebung des Dorfs Derik die interessantesten. Das Wasser steigt in dem nördlichen Becken mit grosser Kraft in regelmässigen Zwischenräumen, in dem andern unregelmässig im Intervall von 5—7 Secunden, indem sich ein Strahl ungefähr 1 Fuss über die Oberfläche erhebt. Die Temperatur beider Quellen ist 35,5° C. Beim Erkalten

der Oberfläche scheiden sich zahlreiche dünne Blätter von kohlensaurem Kalk ab. In dem Bett seines Abflusses setzt das Wasser Körner kohlensauren Kalks ab, die sich zu Travertin verkitten. Die Kurden gebrauchen diese Quellen gegen allerlei Krankheiten.

Folgendes sind die Proben dreier Quellen.

*A. Reiche salinische Quelle, Derik bei Selmas.*

Gesammelt am 18. August 1852, Temperatur 35,5° C., spec. Gewicht 1,0013.

Das Wasser riecht nicht nach Schwefelwasserstoff, enthält etwas kohlensauren Kalk suspendirt und nur wenig freie Kohlensäure. Der feste Rückstand betrug 0,16 p. C. und enthielt hauptsächlich kohlensaure Alkalien, kohlensauren Kalk, ein wenig Eisenoxyd, Thonerde und Kieselerde und nur eine Spur Chlormetalle.

*B. Eisenhaltige salinische Quelle, Derik bei Selmas.*

An demselben Tage wie die vorige gesammelt und von derselben Temperatur. Spec. Gewicht = 1,0016. Riecht deutlich nach Schwefelwasserstoff und scheidet an der Luft Schwefel, auch kohlensauren Kalk ab.

Der Verdampfungsrückstand betrug 0,18 p. C. und enthielt nahezu dieselben Bestandtheile wie die vorige Quelle, aber der Eisengehalt war so gering, dass dieses Wasser eigentlich den Namen eines eisenhaltigen nicht verdient, wenn nicht etwa die Quelle selbst an Ort und Stelle reicher an Eisen ist.

*C. Stahlquelle bei Tufa, erstem Karavanserai in der Schlucht Khoï und Kotin.*

Gesammelt am 23. August 1852. Roch nach Schwefelwasserstoff, setzte an der Luft Schwefel ab und enthielt viel freie Kohlensäure. Spec. Gew. = 1,0056.

Der feste Rückstand betrug 0,6 p. C. und glich in seiner Zusammensetzung mehr der Schwefelquelle von Issi Su als den salinischen von Derik; er enthielt Kalk,

Magnesia, Alkalien, Chlor, Schwefel-, Kohlen- und Kieselsäure, aber so wenig Eisen, dass der Name Stahlquelle ungerechtfertigt erscheint.

100 Theile des Wassers enthielten:

| | |
|---|---|
| Chlornatrium | 0,2411 |
| Kohlens. Natron | 0,3100 |
| Schwefels. Kalk | 0,0085 |
| Kohlens. Kalk | 0,0224 |
| Kohlens. Magnesia | 0,0181 |
| Eisen u. Kiesels. | Spuren |
| | 0,6001 |

Anmerk. Die Gewichte sind im Original in Imperial-Gallon (zu 70000 Grains) und in Grains angegeben und von uns einfach auf 100 Theile berechnet, ohne dem spec. Gewicht jeder einzelnen Quelle Rechnung zu tragen, da, wie es scheint, auch der Verf. dasselbe bei allen vernachlässigt hat. D. Red.

---

## LVIII.

## Die Meteormassen von Mezö-madaras in Siebenbürgen.

Schon das äussere Ansehen dieser am 24. September 1852 gefallenen Massen verrieth, dass sie ein Gemenge mehrerer Mineralien waren.

Nach Wöhler und Atkinson (Phil. Mag. XI. No. 70, pag. 141) war einer der Hauptbestandtheile Eisen mit 7,4 p. C. Nickel und 0,25 p. C. Kobalt, jedoch schwankte in verschiedenen Theilen des Stücks der Eisengehalt und man konnte ihn vermittelst des Magnets aus dem gepulverten Meteorit nicht vollständig entfernen. Daher wurde das Eisen aus der Quantität des entwickelten Wasserstoffs berechnet. Das Eisen ist nicht passiv, sondern fällt Kupfer.

Die Anwesenheit des Schwefeleisens konnte schon hie und da mit blossem Auge, dann auch durch die

Schwefelwasserstoffentwicklung mit Salzsäure beobachtet werden; seine Menge wurde nicht quantitativ bestimmt.

Graphit fand sich in glänzenden Blättern.

Die Hauptmasse bestand aus zwei Arten von Silicaten, deren eines mit Salzsäure gelatinirte, während das andere nicht angegriffen wurde.

Die mikroskopische Beobachtung zeigte, dass die meisten Mineralien, die in der dunkeln Masse in runden Partikeln verstreut sind, durch Säuren nicht zersetzbare Silicate sind, die Hauptmasse des Steins aber besteht aus zersetzbaren Bestandtheilen.

Die Kieselsäure wurde theils durch Schmelzen des Steins mit kohlensaurem Natron bestimmt und ergab sich zu 41,62 p. C., theils aus dem Verlust durch Behandlung mit Flusssäure und ergab sich zu 43,94 p. C. Die Differenz erklärt sich sowohl aus dem unvermeidlichen Verlust bei so vielen Bestandtheilen, als aus der ungleichen Mischung des Steins und aus dem nicht bestimmbaren Antheil von Phosphor, Schwefel und Chromoxyd.

Die Analyse ergab folgende Bestandtheile:

| | |
|---|---|
| Fe | 18,10 |
| Ni | 1,45 |
| Co | 0,05 |
| Graphit | 0,25 |
| $\dot{M}g$ | 23,83 |
| $\dot{F}e$ | 3,61 |
| $\dot{M}n$ | 0,28 |
| $\ddot{\dot{A}}l$ | 3,15 |
| $\dot{C}a$ | 1,80 |
| $\dot{N}a$ | 2,34 |
| $\ddot{S}i$, S, P, $\ddot{C}r$ | 43,64 |

Um die Silicate von einander zu trennen, wurde der fein gepulverte Meteorit lange Zeit mit starker Salzsäure gekocht, der Rückstand nach dem Auswaschen mit Sodalösung wiederholt gekocht und ausgewaschen. Das Unlösliche betrug einmal 30,48 p. C., das andere Mal 36 p. C.

Die 30,48 Th. mit Flusssäure zerlegt enthielten:

| | | In 100 Theilen. |
|---|---|---|
| Ṁg | 4,600 | 15,21 |
| Ḟe | 4,643 | 15,24 |
| Ċa | 0,929 | 3,05 |
| Ä̈l | 0,564 | 1,85 |
| Ṅa | 0,585 | 1,91 |
| Ḳ | 0,347 | 1,13 |
| Graphit | 0,250 | 0,82 |
| S̈i | 18,502 | 60,70 |
| C̈r | Spur | — |

Nach Abzug von 19,6 Eisen bleiben 50,92 p. C. lös- Silicate und diese enthielten:

| | | In 100 Theilen. |
|---|---|---|
| Ṁg | 19,170 | 37,64 |
| Ä̈l | 2,586 | 5,08 |
| Ċa | 0,870 | 1,70 |
| Ṅa | 1,755 | 3,44 |
| Ḳ | 0,153 | 0,30 |
| S̈i | 26,386 | 51,84 |

Aus diesen Thatsachen lässt sich höchstens schliessen, der unlösliche Theil ein Silicat mit dem vorwaltenden ındtheil Ṁg, Ḟe S̈i und der lösliche ein dem Olivin ches Mineral $\dot{Mg}_2\ddot{Si}$ sei. Es ist aber wahrscheinlicher, wie Rammelsberg für viele ähnliche Meteoriten nmt, ein Gemisch von Olivin, Augit und Labradorit len andern Bestandtheilen vorhanden ist.

---

# LIX.

## ıer Haidinger's Galaktit und Schottische Natrolithe.

Da Heddle Galaktite untersuchen wollte und zwei- ft war, ob seine Exemplare mit den von Haidinger

so bezeichneten übereinstimmten, erhielt er von Greg, dessen Sammlung die von Haidinger selbst herrührenden Namen der Stücke enthält, zwei Proben, die er analysirte (Phil. Mag. XI. No. 72, p. 272).

Das eine Exemplar war von Glenfarg in Fifeshire, weiss, aber nicht milchig, und hatte in 100 Th. folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| S̈i | 48,24 |
| Ä̈l | 27,00 |
| Ċa | 0,82 |
| Ṅa | 14,82 |
| Ḣ | 9,24 |
| | 100,12 |

Da dieses Specimen auch häufig roth vorkommt, so wurde eine zweite Probe, die dunkelroth gefärbt war, untersucht und lieferte:

| | |
|---|---|
| S̈i | 47,84 |
| Ä̈l | 27,112 |
| Ċa | 4,312 |
| Ṅa | 11,304 |
| Ḣ | 10,24 |
| | 100,808 |

Die Ursache der rothen Farbe ist dadurch nicht aufgeklärt, aber es zeigt sich eine Ersetzung von Natron durch nicht unbeträchtliche Mengen Kalk.

Haidinger's zweiter Fundort ist Campsic-Hügel. Das Mineral sah aus wie zersetzter Laumontit und war doch dieselbe Substanz wie die vorige, denn die Analyse lieferte in 100 Theilen:

| | |
|---|---|
| S̈i | 47,324 |
| Ä̈l | 27,36 |
| Ċa | 2,63 |
| Ṅa | 13,354 |
| Ḣ | 10,392 |
| | 101,060 |

Das von den Edinburgher Mineralogen allgemein als Haidinger's Galaktit bezeichnete Mineral findet sich bei

ishoptown, daselbst, wo auch der Greenockit vorkommt. s ist milchig, aber auch schön röthlich und besteht aus:

| | Weiss. | Röthlich. |
|---|---|---|
| S̈i | 47,60 | 47,76 |
| Ä̈l | 26,60 | 27,20 |
| Ċa | 0,16 | 0,93 |
| Ṅa | 15,86 | 14,28 |
| Ḣ | 9,56 | 9,56 |
| | 99,78 | 99,72 |

Ein noch entschiedener roth gefärbtes strahliges Mieral, welches sich bei Glenarbuck und Long Craig in umbartonshire findet, wird auch Galaktit genannt. Es nthält auch etwas Kalk, lässt sich aber nicht genau unersuchen, weil es nicht frei von dem damit verwachsenen uarz zu erhalten ist.

Aus den angeführten Analysen erhellt, dass alle sogeannten Galaktite nichts als Natrolith sind, in denen ein heil Natron durch Kalk ersetzt ist; wodurch wahrscheinch die Undurchsichtigkeit und das milchige Ansehen des inerals veranlasst und die Ausscheidung in deutlichen rystallen verhindert wird.

Natrolith, wenn auch nicht als solcher anerkannt, ndet sich in Schottland an vielen Orten: im Bowling einbruch, zu Cochna bei Alt-Kilpatrick und bei Bishopwn sieht er anders aus, als gewöhnlich. Hier findet er ch neben dem bündelförmigen Laumontit und dunkelünen Talk, das Muttergestein unmittelbar daran ist hr reich an Magnesia. Man hat diese Varietät Stellit nannt, welcher bekanntlich nichts anderes als Pektolith t (s. dies. Journ. LXVI, 145).

Die Analyse desselben gab:

| | |
|---|---|
| S̈i | 48,033 |
| Ä̈l | 25,261 |
| F̈e | 0,865 |
| Ċa | 2,313 |
| Ṁg | 0,403 |
| Ṅa | 13,975 |
| Ḣ | 9,723 |
| | 100,573 |

Ein einziges farbloses Exemplar von Bowling enthielt weder Magnesia noch Eisen und daher stammen diese Bestandtheile sicherlich vom Muttergestein her.

Die Exemplare von Dumbarton Moor, welche denen von Glenforg zum Verwechseln ähnlich sind, gehören zu den schönsten Schottlands. Eine Probe von gemischtem rothen und weissen bestand aus:

| | |
|---|---|
| $\ddot{S}i$ | 46,96 |
| $\ddot{A}l$ | 26,908 |
| $\dot{C}a$ | 3,76 |
| $\dot{N}a$ | 12,83 |
| $\dot{H}$ | 9,50 |
| | 99,958 |

Diese Art soll auch zu Bin bei Burntisland in Fife und in der Nähe von Nord-Berwick vorkommen. Glenfarg ist der einzige Fundort, wo Natrolith deutlich krystallisirt auftritt. Diese Krystalle enthalten nur eine Spur Kalk, aber merkwürdiger Weise scheinen alle schottischen Natrolithe Kalk zu enthalten, wiewohl Dr. Scott in den von Bishoptown jene Base nicht fand. Der Verf. aber ententdeckte auch in diesem die Anwesenheit von Kalk.

In den genannten und manchen andern Zeolithen schwankt der Wassergehalt bedeutend und selbst in Individuen desselben Fundorts bisweilen um 1 p. C.

---

# LX.

# Miscellen chemischen und physikalischen Inhalts.

Von

Prof. **Böttger.**

(Aus d. Jahresber. d. physikal. Vereins zu Frankf. a. M. 1854—55.)

1) *Ueber einen Ersatz der Statham'schen Zünder.*

Unter einem Statham'schen Zünder versteht man bekanntlich einen mit geschwefelter Gutta Percha über-

zogenen Kupferdraht, der an irgend einer Stelle, zur Hälfte seines Ueberzugs beraubt, hier auf etwa $^1/_4$ Zoll durchschnitten, nur noch mit einer ganz dünnen, an der Innenseite des stehengebliebenen Gutta Percha-Ueberzugs befindlichen Schwefelkupferschicht zusammenhängt. Legt man an diese durchschnittene Stelle des Drahts etwas Schiesspulver, so lässt sich unter Mitwirkung einer kräftigen Intensitätsbatterie, in Folge des ins lebhafte Glühen gerathenden Schwefelkupfers, das Schiesspulver mit Leichtigkeit entzünden. Da eine solche Vorrichtung indess nur zur Anstellung eines *einzigen* Versuchs sich eignet und ausserdem auch wohl nicht überall zu haben sein dürfte, so schlage ich als Ersatz derselben *ein aus gleichen Gewichtstheilen fein gepulvertem Schwefelantimon und chlorsaurem Kali* bestehendes Gemisch vor, welches an irgend einer Stelle eines durchschnittenen Leitungsdrahts schicklich angebracht, *mit der allergrössten Leichtigkeit* unter Anwendung einer kaum $^1/_2$ Quadratfuss Oberfläche bietenden Leidner Flasche oder mittelst des Ruhmkorff'schen Inductionsapparates sich entzünden lässt, und daher ein weit geeigneteres Mittel zur sicheren Entzündung von Sprengminen und dergl. abgiebt, als der Statham'sche Zünder.

---

### 2) *Ueber die Fluorescenz des Kaliumplatincyanürs, und die Benutzung des Lichtes von in Sauerstoffgas verbrennendem Schwefel oder Phosphor, zur Erzeugung von Photographien.*

Bereitet man sich eine *möglichst concentrirte* wässrige Lösung von *Kaliumplatincyanür* und imprägnirt damit zu wiederholten Malen ein Stück weisses Druck- oder Schreibpapier, oder schreibt mit dieser Lösung auf letzteres, und lässt dann die Schriftzüge vollständig austrocknen, so bemerkt man dieselben, da das eingetrocknete Salz ungefärbt ist, bei gewöhnlichem Kerzen- oder Gaslichte nicht; verbrennt man aber in ihrer unmittelbaren Nähe ein Stückchen Schwefel oder Phosphor in einer mit Sauer-

stoffgas gefüllten Flasche, so erglänzen sie, in Folge der in jener Lichtquelle in ungewöhnlich grosser Menge vorkommenden Strahlen von hoher Brechbarkeit, augenblicklich in goldgelber Farbe; und hat mir es scheinen wollen, als ob diese Fluorescenz des Kaliumplatincyanürs weit stärker sei, als unter gleichen Umständen die des gesäuerten schwefelsauren Chinins und des Aesculins. — Wegen der in dem Lichte von in Sauerstoffgas verbrennendem Schwefel oder Phosphor in ungewöhnlich grosser Menge vorkommenden Strahlen von hoher Brechbarkeit, versuchte ich dasselbe auch zur Erzeugung von Lichtbildern, sowohl auf abwechselnd mit Jod und Bromkalk präparirten silberplattirten (Daguerre'schen) Kupferplatten, wie auf präparirten Collodiumplatten, und hatte die Freude, unter Anwendung des Phosphorlichts, und zwar nach einem aufeinanderfolgenden dreimaligen Abbrennen von Phosphor in grossen mit Sauerstoffgas gefüllten Glasflaschen, ein in unserem Hörsaale hängendes Portrait Liebig's mit grosser Schärfe photographisch copiren zu können. Desgleichen gelang es, auf einer für das Licht bekanntlich noch weit empfindlicheren präparirten *Collodiumplatte*, und zwar bei dem mattbläulichen Schimmer von im Sauerstoffgase brennendem Schwefel, *augenblicklich, d. h. in einer fast unmessbar kurzen Zeit*, ein in allen seinen Theilen wohlgelungenes Bild hervorzurufen.

---

3) *Ueber eine, lange Zeit hindurch wirksam bleibende, besonders für telegraphische Zwecke sich eignende Volta'sche Batterie.*

Lässt man eine aus mehreren Elementen bestehende, mit Bunsen'schen *Kohlencylindern* und amalgamirtem Zink combinirte Batterie (worin beide Elektricitätserreger durch mattgebrannte Thonzellen von einander getrennt, in verdünnter Schwefelsäure stehen, wie solche gegenwärtig auf den meisten Telegraphenlinien in Anwendung sind) *längere Zeit geschlossen*, so bemerkt man schon nach wenigen Tagen

(ob in Folge eines Schwefeleisengehaltes der Kohle, oder einer Zersetzung der Schwefelsäure, will ich zur Zeit noch dahin gestellt sein lassen) einen auffallenden Geruch nach *Schwefelwasserstoffgas*, und gleichzeitig eine ungemeine Schwächung des Stroms. Mochte ich nun statt der Bunsen'schen, aus der Fabrik des Herrn Gressler in Erfurt bezogenen Kohlencylinder, reine *Koaksstücke* oder auch die sogenannte *Gaskohle* (die in den Gasretorten sich ablagernde steinharte Kohle) in Anwendung bringen, — stets machte sich, nach einiger Zeit Geschlossenseins der Kette, dieser auffallende Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerklich, und in Folge dessen allemal auch eine bedeutende Abnahme der Stromstärke. Eben so bemerkte ich schon nach wenigen Tagen eine ähnliche Schwächung des Stroms bei geschlossener Batterie, wenn die Kohlencylinder, statt mit Bleistreifen, mit *Kupferbändern* leitend versehen waren, und zwar lediglich in Folge einer endosmotischen Ueberführung und Ablagerung von partiell gelöstem Kupfer, auf die in den mattgebrannten Thonzellen befindlichen Zinkplatten. Dagegen erwies sich eine nur mit 5 p. C. Schwefelsäure haltigem Wasser erregte Batterie, deren Kohlencylinder zuvor in *concentrirte Salpetersäure* eingetaucht und dann an der Luft etwa $^1/_2$ Tag lang stehen gelassen worden waren, *lange Zeit hindurch äusserst wirksam*, und vermochte ich bei so behandelten Kohlen oder Koaks, in der geschlossenen Kette, niemals eine Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas wahrzunehmen.

---

### 4) *Ueber das sogenannte neue griechische Feuer.*

Vor einiger Zeit erregte beim grossen Haufen die Nachricht, dass man in Paris eine neue Art *griechisches Feuer* entdeckt habe, womit man Schiffe und Fahrzeuge aller Art auf dem Wasser, selbst in weiter Entfernung mit grosser Leichtigkeit und unfehlbar in Brand setzen könne, nicht geringes Aufsehen. Man wollte nämlich mit einer leicht feuerfangenden und höchst brennbaren Substanz

(mit Benzol) gefüllte, leicht zerbrechliche Kugeln aufs Wasser geworfen haben, die, sobald sie durch Anprallen an irgend einen harten Gegenstand sich ihres brennbaren Inhaltes entledigt, eine hochauflodernde Flamme rings auf dem Wasser ausgegossen hätten. Der Chemiker lächelte und errieth leicht, dass hier nichts anderes werde gemeint sein können, als der bekannte, vielleicht nur in einem etwas grösseren Massstabe ausgeführte Collegienversuch, eine Wasserfläche augenblicklich in Flamme zu setzen. Dieser Versuch besteht darin, dass man ein dickwandiges, d. h. recht schweres, oder absichtlich beschwertes, weitmündiges Glas oder eine Glaskugel mit *gewöhnlichem Steinöl*, worin sich ein Partikelchen Kalium befindet, füllt, und dann das Glas in eine mit Wasser gefüllte Wanne wirft oder hinabsenkt. Das specifisch leichte Oel quillt hierbei augenblicklich aus der weiten Mündung des Glases und mit ihm steigt gleichzeitig das nicht minder leichte Kaliumpartikelchen auf die Wasserfläche empor, sich hier entzündend und mithin das Oel entflammend.

---

5) *Ueber das Phänomen des lange andauernden Siedens einer übersättigten Glaubersalzlösung, nach Entfernung der Wärmequelle.*

Bei Anstellung des bekannten, zuerst von Löwel angeregten Versuches, eine in einem Glaskolben der Siedhitze ausgesetzt gewesene concentrirte, bei Luftabschluss wiederum gehörig abgekühlte und in diesem Zustande nicht krystallisirende Auflösung von Glaubersalz, auf verschiedene Weise augenblicklich zum Krystallisiren zu bringen, habe ich ein nicht uninteressantes Phänomen zu beobachten Gelegenheit gehabt, das wohl verdient, bekannter zu werden, zumal es sich, wegen der Leichtigkeit seiner Hervorrufung, so wie seines höchst instructiven Charakters wegen, in der Lehre von der Wärme, zur Anstellung eines recht hübschen Collegienversuches eignet. Füllt man nämlich ein Glaskölbchen mit etwas langem

lalse bis auf etwa $^3/_4$ seines Raumes mit einer concen-irten wässrigen Lösung von Glaubersalz, bringt diese ber einer einfachen Weingeistlampe in *heftiges* Sieden, und rhält sie darin, um jede Spur atmosphärischer Luft aus-ıtreiben, einige Minuten lang, der Art, dass ununter-rochen aus dem Halse des Kölbchens ein dichter Dampf-ıahl emporsteigt, und verschliesst dann, während dieses ıattfindet, recht behende und so schnell als nur immer ıöglich den Hals des Kölbchens mit einem zuvor gehörig rweichten, der Oeffnung des Halses wohl angepassten orkpfropfen, so sieht man, selbst *nach Entfernung des ölbchens von der Wärmequelle, den Inhalt desselben, oft noch ch einer halben, ja nicht selten sogar noch nach einer ganzen tunde, sieden* (d. h. so lange, als die Salzsolution heisser st, als die den luftleeren Raum des Kölbchens umschlies-ende Glaswandung). Hat endlich das Phänomen des ufwallens oder Siedens aufgehört, so lässt es sich den-ıoch von Neuem wieder auf kurze Zeit hervorrufen, sobald nan die Wandung des oberen Theils des Kölbchens mit twas angefeuchtetem Fliesspapier berührt.

---

b) *Einfaches Verfahren, Knochen, Elfenbein und dergl. hochroth zu färben.*

Hierbei verfährt man, meinen Beobachtungen zufolge, m einfachsten folgendermassen: Man reibe in einem orcellanmörser 30 Gran echten Carmin mit 3 Drachmen rystallisirtem kohlensauren Natron innig zusammen, bringe as Gemisch in eine Porcellanschale, füge 6 Unzen Wasser, nd, sobald die Auflösung des kohlensauren Natrons bei iedhitze erfolgt ist, nach und nach noch so viel Essig-äure hinzu, bis sämmtliche Kohlensäure ausgetrieben und ssigsäure *ein wenig vorherrscht*.

Die zu färbenden Knochen u. s. w. werden hierauf 0 Minuten lang in verdünnte kalte Salpetersäure (etwa on der Stärke eines guten Weinessigs) gelegt, sodann nit Wasser abgespült, und endlich noch 15 Minuten lang

in einer äusserst verdünnten, möglichst säurefreien kalten Zinnchlorürlösung eingeweicht.

So vorgerichtete Knochen trägt man nun in obige Farbflotte ein, behandelt sie hier bei Siedhitze so lange, bis die gewünschte Farbennüance hervorgetreten ist, Will man den erhaltenen Farbenton etwas modificiren, so braucht man die gefärbten Gegenstände nur noch einige Minuten lang in eine kalte, äusserst verdünnte Lösung von Weinsäure einzulegen.

---

7) *Ueber das Verplatiniren der Metalle mittelst des elektrischen Stroms.*

Die Herren Lanaux und Roseleur haben in der neuesten Zeit ein Verfahren, Metalle zu verplatiniren, veröffentlicht, welches darin besteht, dass man 750 Grm. phosphorsaures und 400 Grm. pyrophosphorsaures Natron in 15 Litern Wasser auflöst und die Lösung filtrirt; andererseits 15 Grm. möglichst säurefreies Platinchlorid in 200 Grm. destillirtem Wasser löst und das Platin daraus durch Zusatz von 160 Grm. phosphorsauren Ammoniaks, als phosphorsaures Ammoniakdoppelsalz niederschlägt. Vermischt man das noch feuchte Platindoppelsalz sammt der über ihm stehenden Flüssigkeit mit der vorerwähnten Lösung von phosphorsaurem und pyrophosphorsaurem Natron und lässt das Ganze etwa 4 Stunden lang kochen, so bemerkt man eine Entwickelung von Ammoniak, das vorher alkalisch reagirende Bad wird nach und nach stark sauer, verliert seine gelbe Farbe und soll nun mit gutem Erfolg zum Verplatiniren der Metalle, unter Mitwirkung eines möglichst constant wirkenden galvanischen Stromes, angewandt werden können.

Das hier von den Genannten angeführte Verhältniss der einzelnen Ingredienzien ist ohne Zweifel *falsch*, denn kommen im Ganzen auf circa 31 Pfund Wasser, wie vorgeschrieben ist, *nur 4 Drachmen* trocknes Platinchlorid, so liegt auf der Hand, dass eine so ausserordentlich ver-

dünnte Platinsalzsolution unmöglich zum Platiniren der Metalle sich eignen kann. Ein desfalls angestellter Versuch hat dies ausser Zweifel gestellt. Eine nach folgendem Verhältniss der Ingredienzien angefertigte Solution gab dagegen ein befriedigendes Resultat: 2 Unzen phosphorsaures und 1 Unze pyrophosphorsaures Natron gelöst in ½ Pfund Wasser, und 1 Unze phosphorsaures Ammoniak gelöst in 6 Unzen Wasser. Verfährt man hiermit, wie oben angegeben ist, so erlangt man einen schönen, reinen Platinüberzug.

8) *Erzeugung elektrischer (sogenannter Lichtenberg'scher) Staubfiguren, in grösster Vollkommenheit und in verschiedenen Farben.*

Elektrische Staubfiguren in grösster Vollkommenheit und zugleich in verschiedenen Farben erlangt man auf folgende Weise ausserordentlich leicht. Zunächst verschafft man sich runde, aus gewöhnlichem Weissblech gefertigte, mit einem 2 Linien hohen Rande versehene, circa 4 bis 5 Zoll Durchmesser haltende Schälchen, in welche man nach zuvoriger schwacher Erwärmung feinen Siegellack, den man in einer Porcellanschale durch Unterstellen einer gewöhnlichen Weingeistlampe in dünnen Fluss gebracht hat, derart eingiesst, dass die Höhe der Harzschicht dem 2 Linien hohen Rande des Schälchens völlig gleichkommt. Einen besonders hübschen Effect geben aus *rothem*, *weissem* und *schwarzem* Siegellack gegossene Harzkuchen. Sind diese dünnen farbigen Harzkuchen in der kleinen Weissblechform erkaltet, so hält man, um ihnen eine völlig blasenfreie, spiegelglatte Oberfläche zu geben, in geringer Entfernung ein heiss gemachtes Bügeleisen horizontal darüber.

Unter den durch schwache Reibung oder durch Beutelung leicht elektrisch erregt werdenden Stoffen habe ich folgende, beim Ausstäuben stark entgegengesetzt elektrisch werdende Pulver als vorzüglich geeignet gefunden, und zwar zum Bestäuben

1) *eines aus weissem Siegellack bestehenden Harzkuchens:*
   a) Ein Gemisch von *Zinnober* und *Ultramarin*, oder
   b) aus *Schweinfurter Grün* und *Mennige*, oder
   c) aus *Mennige* und *schwarzem Schwefelantimon*,
   d) aus *Ultramarin* und *Schwefel.*
2) *Zum Bestäuben eines aus rothem Siegellack bestehenden Harzkuchens:*
   a) *Ultramarin* und *Schwefel*,
   b) *Schweinfurter Grün* und *Mennige*,
   c) *Zinnober* und *Ultramarin*,
   d) *Mennige* und *Schwefel.*
3) *Für einen aus schwarzem Siegellack bestehenden Harzkuchen:*
   a) *Ultramarin* und *Schwefel*,
   b) *Zinnober* und *Ultramarin*,
   c) *Mennige* und *Schwefel.*

Sämmtliche hier aufgeführte Stoffe müssen aufs feinste gepulvert und gebeutelt sein, in vollkommen trocknem Zustande gemischt und in kleine, mit Leinwand überspannte Opodeldokgläser (Gläser mit weiter Mündung) gebracht werden.

Ausserdem ist noch ein kleines, 1 oder $1^1/_2$ Zoll im Durchmesser haltendes hohles Messinggewichtchen (ein gewöhnliches 4 oder 6 Loth-Gewicht) mit glatt abgeschliffenem Rande, das die bewegliche Belegung auf der Harzfläche zu vertreten hat, und daher auch durch irgend einen andern metallenen Gegenstand, z. B. den Messingdeckel eines Fernrohrs oder Daguerreotypapparates ersetzt werden kann, erforderlich.

Vor Anstellung eines jeden Versuches ist es gut, den dünnen Harzkuchen, auf welchem man eine Staubfigur erzeugen will, direct der Flamme einer einfachen Weingeistlampe einige Augenblicke entgegenzuhalten, um theils jede Spur von Feuchtigkeit, theils die in ihm (etwa von einem früheren Versuche herrührende) noch vorhandene Elektricität zu entfernen.

Um nun z. B. eine positive Staubfigur zu erzeugen, stellt man das mit Siegellack ausgefüllte Blechschälchen *flach* auf die Hand, legt auf das Centrum des Harzkuchens

jenes kleine Messinggewicht, und zwar mit seiner Oeffnung oder seinen ebenen Rändern nach unten, und lässt nun direct von dem positiv geladenen Conduktor der Elektrisirmaschine *einen einzigen* Funken auf dieses Gewicht überschlagen. Hierauf entfernt man sich aus der Nähe der Elektrisirmaschine, wirft das kleine Gewicht behende, ohne seine Lage auf dem Harzkuchen im mindesten zu verändern, mittelst einer schnellenden Bewegung mit beiden Händen von dem Harzkuchen ab und bestäubt dann die glatte Harzfläche auf die bekannte Weise mit irgend einem der oben genannten Pulvergemische.

Ganz auf dieselbe Weise verfährt man bei Erzeugung von negativen Staubfiguren, indem man, den Conduktor der Elektrisirmaschine mit dem Erdboden metallisch verbindend, von dem isolirten *Reibzeuge* aus, ein einziges Fünkchen auf das ins Centrum des Harzkuchens gestellte Messinggewichtchen überschlagen lässt.

Ist es einem darum zu thun, eine *gemischte*, d. h. eine aus einer positiven und negativen Figur zugleich bestehende Staubfigur zu erhalten, so braucht man nur, nachdem der vom Conduktur überschlagende Funke die Stelle, an welcher das kleine Messinggewicht sich befindet, geladen hat, *das Messinggewicht leise mit dem Finger zu berühren*, es hierauf von der Harzfläche abzuwerfen, und den Harzkuchen dann zu bestäuben.

Alle diese, auf die eine oder die andere Weise, erzeugten Figuren machen, besonders wegen ihrer grossen Symmetrie in den einzelnen Theilen, wegen ihres farbigen, lebhaften Colorits, wegen der Leichtigkeit ihres Entstehens und ihres fast nie fehlschlagenden Gelingens, sowohl auf den Laien, wie auf den Kenner, einen recht freundlichen Eindruck.

Zur Erläuterung der Theorie des Elektrophors oder elektrischer Induktionserscheinungen überhaupt, pflege ich einen *möglichst dünnen*, aus dem feinsten rothen Siegellack gegossenen kleinen Harzkuchen flach auf ein gleich grosses Scheibchen von Weissblech zu legen, sodann auf die eben angeführte Weise das kleine Gewicht auf das Centrum des Kuchens aufzusetzen, vom positiv geladenen Conduktor

der Maschine ein Fünkchen auf dasselbe überschlagen lassen, das Gewicht dann abzuwerfen, nun nun zuerst *obere*, alsdann die *untere*, dem Weissblechscheibchen zugewandt gewesene Seite des Harzkuchens zu bestäuben. Auf diese Weise erhalte ich *gleichzeitig*, und zwar auf der oberen Harzfläche durch *Mittheilung* — eine *positive*, auf der unteren Harzfläche durch *Vertheilung* — eine *negative* Staubfigur.

---

9) *Berichtigende Bemerkungen über die Bildung von Antimonoxyd und selbstentzündlichem Antimonwasserstoffgas, auf galvanischem Wege.*

Im Jahre 1845 veröffentlichte Prof. Marchand (dies. Journ. Bd. XXXIV, S. 381) eine Notiz, worin er nachzuweisen sucht, dass man sehr leicht und in grosser Menge *Antimonsuboxyd* erhalte, wenn man eine ziemlich concentrirte Lösung von Brechweinstein durch eine kräftig wirkende Grove'sche oder Bunsen'sche Batterie zerlege. Unter lebhafter Gasentwickelung scheide sich nämlich an der aus einer Platinplatte bestehenden *positiven* Elektrode ein sammetschwarzes Pulver in grosser Menge ab, welches, nach einer eigens angestellten chemischen Analyse*) sich als *reines Antimonsuboxyd* zu erkennen gegeben habe; desgleichen, dass bei Zerlegung einer concentrirten Auflösung von Salmiak mittelst einer sehr kräftig wirkenden Volta'schen Batterie, bei welcher die Kathode aus einem Antimonstab, und die Anode aus einem dicken Platindraht bestanden, unter günstigen Umständen, ein *selbstentzündliches Antimonwasserstoffgas* in Freiheit trete, welches unter fortwährenden kleinen Detonationen sich zersetze.

Bereits im März des Jahres 1846 machte ich meinen Freund Marchand in einem Briefe darauf aufmerksam, dass ich Willens gewesen, über verschiedene, auf galva-

*) Deren Einzelnheiten in der oben angeführten Quelle nachzusehen sind.

chem Wege entstehende Zersetzungsprodukte gewisser lze, eine kleine Abhandlung zu publiciren; da er jedoch bst bereits über diesen Gegenstand etwas in die Oeftlichkeit habe gelangen lassen, wolle ich, obgleich ine Beobachtungen, namentlich über das hier in Rede hende *Antimonsuboxyd* und das *selbstentzündliche Antimonsserstoffgas*, von den seinigen *gänzlich abweichen*, dennoch eine Abhandlung nunmehr zurückbehalten, hoffend, dass bei genauerer Prüfung seiner Resultate und der dann herlich nicht ausbleibenden Anerkennung meiner Endsultate, keinen Anstand nehmen werde, seinerseits eine richtigung gelegentlich eintreten zu lassen. Da dies n nicht geschehen, so halte ich es wenigstens jetzt ach dem Tode Marchand's) für meine Pflicht, und ar lediglich im Interesse der Wissenschaft und aus Liebe r Wahrheit, mit meinen eigenen, bis dahin nicht verentlichten Beobachtungen über den hier in Rede stehenn Gegenstand hervorzutreten.

Bei der Zersetzung einer gesättigten Lösung von echweinstein mittelst einer Grove'schen, aus 5 Eleenten bestehenden sehr wirksamen Batterie, deren 2 ektroden aus Platinblechstreifen bestanden, sah ich niemals *Antimonsuboxyd*, weder an der Kathode, noch viel eniger an der *Anode* auftreten, wie dies Marchand obachtet haben will, sondern das mit der positiven ektrode verbundene Platinblech belegt sich nach einiger it nur mit einer ganz dünnen *schneeweissen Schicht*, die h, ihrer äusserst geringen Menge wegen, keiner näheren üfung habe unterziehen können, aber ohne Zweifel nur s *Antimonsäure* wird bestanden haben. An der Kathode gegen schied sich ohne alle Ausnahme, und zwar, je ch der grösseren oder geringeren Intensität des Stromes, ehr oder weniger *metallisches Antimon*, entweder in fein rtheilter Gestalt als lockeres *schwarzes Pulver*, oder sehr st sitzend auf dieser Elektrode als ein Continuum ab; h vermuthe daher, dass Marchand bei Niederschreibung iner Beobachtungen in der Bezeichnung der Pole eine erwechselung hat eintreten lassen. Ueberdem ist es anz unwahrscheinlich und wäre den elektrolytischen Ge-

setzen schnurstracks entgegen, wenn aus einem Sauerstoffsalze an der *Anode* ein *Suboxyd* sich abscheiden sollte; weit eher wäre, wenn wir vom Antimon überhaupt ein Superoxyd besässen, ein *solches* hier zu vermuthen gewesen. Unerklärlich bleibt mir nur noch, wie Marchand in diesem schwarzen pulverförmigen Körper Sauerstoff hat entdecken können.

Was endlich die Bildung eines *selbstentzündlichen Antimonwasserstoffgases* betrifft, welches, Marchand's Beobachtungen zufolge, bei der elektrolytischen Zerlegung einer völlig gesättigten Salmiaksolution, unter Mitwirkung eines als Kathode fungirenden Antimonstabes auftreten soll, so sehe ich mich leider genöthigt, auch diese Angabe zu berichtigen. An der Kathode, mag diese nun aus Antimon, Platin, Eisen, Wismuth, Zink, Nickel, Cadmium u. s. w. bestehen, entwickelt sich ein Gemisch von *Wasserstoffgas* und *Ammoniakgas*, während an der Anode lediglich nur *Chlorstickstoff*, und zwar theils gasförmig, theils in tropfbar-flüssigem Zustande in Freiheit tritt. Anfangs vermuthete ich, es bestehe das an der Anode auftretende höchst penetrant riechende und die Augen heftig angreifende Gas lediglich aus unterchloriger Säure, aber weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand, und besonders ein im Juli 1846 gemeinschaftlich mit Prof. v. Liebig und Buff in Giessen angestellter Versuch, wobei wir beinahe Gefahr liefen, durch eine ganz unerwartet eintretende Explosion des sich bei diesem Versuche in nicht unbedeutender Menge angesammelten Zersetzungsproduktes beschädigt zu werden, ergaben auf das Bestimmteste, dass bei der elektrolytischen Zerlegung einer concentrirten Lösung von Salmiak, an der Anode lediglich *Chlorstickstoff* auftrete, dass folglich die von Marchand beobachteten schwachen Explosionen bei Annäherung beider Elektroden ausserhalb der Salmiaksolution, nicht eine Folge partieller Zersetzungen eines selbstentzündlichen Antimonwasserstoffgases waren, sondern ihr Entstehen lediglich dem *Chlorstickstoff* zu verdanken hatten. Seit dieser Zeit war ich nun bedacht, alljährlich bei meinen Vorträgen diese auch in theoretischer *Beziehung* nicht uninteressante Thatsache zur Anstellung

eines sehr instruetiven und dabei völlig gefahrlosen Collegienversuches zu benutzen, um den sonst so äusserst gefährlich zu handhabenden Chlorstickstoff *entstehen* und *gleichzeitig unter schwacher Explosion* sich zersetzen zu lassen.

Zur Anstellung dieses schönen Versuches verfährt man folgendermassen: Man fülle eine circa 1 Pfund Wasser fassende Glasschale mit hohem steilen Rande, mit einer bei $+28^0$ R. gesättigten Lösung von Salmiak, stelle einen kleineren, an seinem unteren Ende mit einer fettfreien Thierblase verschlossenen und gleichfalls mit Salmiaklösung gefüllten Glascylinder (etwa ein Stück eines gewöhnlichen Lampencylinders) an der einen Innenseite jener Glasschale, ungefähr $^1/_2$ bis 1 Zoll tief unter das Niveau der Flüssigkeit in der Schale. Senkt man nun die in einem Platinblechstreifen ausmündende Kathode einer recht kräftigen, aus mindestens 5 oder 6 Bunsen'schen oder Grove'schen Elementen bestehenden Batterie in den mit Thierblase unten verschlossenen Cylinder, während man die gleichfalls aus einem Platinblechstreifen bestehende Anode in schräger, von oben nach unten zu geneigter Lage etwa 1 bis 2 Zoll unterhalb der Thierblase placirt, so sieht man nach und nach, und zwar schon in einigen wenigen Minuten, auf diesem letzteren Platinblechstreifen ganz kleine gelbliche Tröpfchen von Chlorstickstoff sich ansetzen und zum Theil an das Niveau der Salmiaksolution emporsteigen. Hatte man nun vorher die Salmiaksolution in der Glasschale mit einer liniendicken Schicht Terpenthinöl übergossen, so sieht man jedes nach aufwärts steigende Chlorstickstoffbläschen bei sofortiger Berührung des Oels, unter schwacher Verpuffung, sich zersetzen, und kann so dem Entstehen wie dem explosiven Verschwinden dieses interessanten Körpers viertelstundenlang ohne alle Gefahr beiwohnen.

# XLIV.
# Notizen.

## 1) *Ueber das Atomgewicht des Antimons.*

Von H. Rose.

Die Berichtigung des Atomgewichts des Antimons durch Hrn. Schneider ist eine so wichtige Thatsache, welche die Ansichten, welche man von der Zusammensetzung mancher Antimon-Verbindungen, namentlich der antimonsauren Salze hat, so wesentlich verändern muss, dass es mir zweckmässig erscheint, wenn diese Bestimmung schnell eine Bestätigung finde.

Kurze Zeit nach dem Erscheinen der Arbeit des Hrn. Hefftter über die Zusammensetzung der antimonsauren Salze, veranlasste ich Herrn Weber, einige Versuche über das Atomgewicht des Antimons anzustellen, in der Absicht, ob vielleicht durch eine richtigere Bestimmung desselben die verwickelten Formeln, die Herr Heffter nach dem von Berzelius festgestellten Atomgewicht anzunehmen gezwungen war, wesentlich vereinfacht werden könnten.

Es wurde zu dem Ende das feste Chlorantimon $SbCl_3$, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, und sodann die Menge des Chlors als Chlorsilber bestimmt. Es fand sich, was ich auch schon früher gezeigt hatte, dass ohne Anwendung von Weinsteinsäure das gefällte Schwefelantimon nicht durch Auswaschen mit Wasser vom Chlor befreit werden konnte. Bei Anwendung derselben aber wurde das Gewicht eines Doppelatoms des Antimons auf **1508,67** festgestellt, was nahe mit der Zahl übereinstimmt, welche Schneider aus seinen Versuchen gefolgert hat, nämlich mit **1503**.

Schon vor 31 Jahren hatte ich die beiden Verbindungen des Antimons mit dem Chlor analysirt, und zwar ebenfalls mit Hülfe von Weinsteinsäure. Berechnet man aus den damals erhaltenen Resultaten das Atomgewicht

des Antimons, und benutzt man dabei das jetzt angenommene Atomgewicht des Chlors, so erhält man für das Gewicht eines Doppelatoms des Antimons die Zahlen 1513,04 und 1508,85.

---

2) *Schwefelsaures Manganoxyd und Manganoxydhydrat.*

Die bisherigen Angaben in den chemischen Lehrbüchern, dass schwefelsaures Manganoxyd sich mit rother Farbe in Wasser löse, sind nach L. Carius (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVIII, 53) falsch, denn man hat das schwefelsaure Manganoxyd in reinem Zustande noch nicht gekannt. Als solches erhält man es durch Digestion reinen und fein vertheilten Mangansuperoxyds (am besten künstlich dargestellten) mit concentrirter reiner Schwefelsäure bei 138°, Trocknen auf Kuchen von gepulvertem Bimstein, Auswaschen mit rauchender, von $\dot{\ddot{N}}$ freier Salpetersäure, Trocknen auf erwärmter Bimsteinplatte und hierauf in einer auf 130° erwärmten Porcellanschale.

Die so bereitete Verbindung ist ein grünes amorphes Pulver, welches äusserst zerfliesslich und durch Wasser sogleich zersetzbar ist, mit wenig Wasser bildet sich zuerst eine violette Lösung, die schnell trübe und braun wird, mit mehr Wasser verwandelt es sich sogleich in eine schwarze und darnach braune Masse, ohne dass sich eine Spur Mangan in Lösung befindet. Verdünnte Säuren wirken wie Wasser, daher die Anwendung concentrirter Salpetersäure zum Auswaschen das einzige Mittel ist. Mit concentrirter, nur wenig wasserhaltiger Schwefelsäure verwandelt es sich in ein rothbraunes Pulver, ohne dass sich etwas löst, in höherer Temperatur entwickelt es Sauerstoff und wird zu $\dot{Mn}\ddot{S}$. Eben so wenig wird es von concentrirter Salpetersäure gelöst, bei 100° nur vorübergehend braun, wenn die Salpetersäure verdampft ist, wieder grün. Concentrirte Schwefelsäure ($\dot{H}\ddot{S}$) kann bis nahezu zum Kochpunkt damit erhitzt werden, ehe es Sauerstoff abzugeben beginnt. In concentrirter Salzsäure löst es sich

kalt mit brauner Farbe und entwickelt erst beim Erwärmen Chlorgas. Trocknes Salz giebt erst über 160° C. Sauerstoff ab und verwandelt sich in weisses $\dot{M}n\ddot{S}$. Mit organischen Stoffen erhitzt verpufft es und in Lösung damit behandelt verhält es sich wie ein Gemisch von $\ddot{M}n$ und $\dot{H}\ddot{S}$.

Die Zusammensetzung dieses Salzes wurde vermittelst Titrirung mit Jodlösung nach Bunsen's Methode, um den an Mangan gebundenen Sauerstoff zu erfahren, und directe Bestimmung der Schwefelsäure und des $\ddot{M}n\ddot{M}n$ ermittelt. Es ergab sich, dass das Salz reines Manganoxyd enthielt und nach der Formel:

$$\ddot{M}n\ddot{S}_3$$

zusammengesetzt war, in 100 Theilen:

| | Gefund. | Berechn. |
|---|---|---|
| $\ddot{M}n$ | 39,80 | 39,75 |
| $\ddot{S}$ | 60,19 | 60,25 |

Dass die Lehrbücher von einer rothen Lösung des schwefelsauren Manganoxyds reden, beruht auf der Thatsache, dass Manganoxyd, welches nur geringe Mengen von Manganoxydul enthält, sich mit rother Farbe völlig in Schwefelsäure löst und wenn ein reines $\ddot{M}n$ mit nicht völlig wasserfreier $\dot{H}\ddot{S}$ digerirt wird, so entwickelt sich schon bei mässiger Temperatur so lange Sauerstoff, bis das freie Wasser der Schwefelsäure verdampft ist. Es mögen dabei Doppelsalze entstehen aus $\dot{M}n\ddot{S}$ und $\ddot{M}n\ddot{S}_3$, aber keines konnte krystallisirt erhalten werden.

Das rothbraune Pulver, welches sich aus $\ddot{M}n\ddot{S}_3$ durch Einwirkung von viel $\dot{H}\ddot{S}$ und wenig $\dot{H}$ bildet, ist ein basisches Salz und verhält sich wie $\ddot{F}e\ddot{S}e$, indem es durch Wasser vollständig und sogar leichter in $\ddot{M}n\dot{H}$ zerlegt wird. Man kann diese Eigenschaft benutzen, um reines Manganoxydhydrat darzustellen. Dieses besteht, bei 100° getrocknet, aus:

| | | Berechn. |
|---|---|---|
| $\ddot{M}n$ | 89,51 | |
| $\dot{H}$ | 10,49 | 11,36 |

nach der Formel $\dot{H}\ddot{M}n$. Es löst sich in verdünnter Schwefelsäure weder in der Kälte, noch gelinder Wärme und giebt mit $\dot{H}\ddot{S}$ etwas über 100° das neutrale grüne Salz.

---

3) *Aschenanalyse der Wedel von Aspidium filix mas und femina.*

Die zur Untersuchung dienenden Wedel waren von C. Struckmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVII, p. 143) im October bei Göttingen eingesammelt. Sie waren auf buntem Sandstein gewachsen, noch frisch und wurden gereinigt lufttrocken zerschnitten, dann eingeäschert. Um den Verlust an Chloralkalien zu vermeiden, wurde zuerst im hessischen Tiegel verkohlt, hierauf die gepulverte Kohle mit Wasser ausgekocht und dann der Rückstand im Porcellantiegel im Windofen weiss gebrannt. Die weisse Asche zog man mit kochendem Wasser so lange aus, bis keine alkalische Reaction mehr bemerkbar war. Die wässrige Lösung, bis zu 1000 C. C. verdünnt, wurde portionsweise zu je 50 oder 100 C. C. analysirt.

Die Kohlensäure in der Lösung wurde durch Fällen mit BaCl und Zersetzen des trocknen Niederschlags im Kohlensäureapparat, die Gesammtmenge der Kohlensäure in demselben Apparat aus einem für diesen Zweck besonders eingeäscherten Wedel bestimmt.

Der in Wasser unlösliche Rückstand wurde mit Salzsäure erwärmt, zur Trockne gedampft, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen und endlich mit kohlensaurem und kaustischem Natron ausgekocht; ausserdem wurde noch die Kieselsäure in einem Wedel besonders ermittelt.

Die salzsaure Lösung wurde zu je 50 oder 100 C. C. analysirt. Der Niederschlag durch Ammoniak, welcher $\ddot{P}$, $\dot{M}g$, $\ddot{F}e$, $\dot{C}a$, $\ddot{M}n$, $\ddot{A}l$ enthielt, wurde mit Essigsäure ausgekocht, die Phosphorsäure, theils an $\ddot{F}e$ und $\ddot{A}l$ gebunden, bestimmt, theils aus der essigsauren Lösung, nachdem der $\dot{C}a$ durch $\dot{\ddot{C}}$ gefällt war, an Ammoniak und Magnesia ge-

bunden. Die Schwefelsäure ermittelte man in einer besondern Probe.

Ein Wedel von *filix fem.* gab 8,1 p. C., einer von *filix mas* 9,2 p. C. Asche.

Die wässrige Lösung hatte folgende Zusammensetzung: In 11,11 Grm. von *Asp. fil. fem.* und 17,16 Grm. von *Asp. fil. mas* waren enthalten:

| | *Asp. fil. fem.* | *Asp. fil. mas,* |
|---|---|---|
| Cl | 1,911 | 3,525 |
| P̈ | 0,013 | — |
| S̈ | 0,913 | 1,202 |
| K̇ | 5,392 | 9,545 |
| Ṅa | 1,308 | 1,192 |
| S̈i | 0,320 | 0,200 |
| C̈ | 1,510 | 2,1975 |
| | 11,11 | 17,16 |

In der Pflanze ist die Kieselsäure frei vorhanden, da der Saft sauer reagirt. Das Natron ist an eine organische Säure gebunden.

Der in Wasser unlösliche Rückstand der Asche betrug von *Aspid. fil. fem.* 7,0685 Grm. und von *Aspid. fil. mas* 12,0295 Grm. und darin waren:

*Aspid. fil. fem.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| C̈ | 1,290 | | |
| P̈ | 0,477 | | |
| S̈ | 0,081 | | |
| S̈i | 0,262 | ĊaC̈ | 2,9320 |
| F̈e | 0,061 | Ċa$_3$P̈ | 1,0413 |
| Ä̈l | 0,4005 | ĊaS̈ | 0,1377 |
| Ṁn M̈n | 0,0225 | Ċa | 0,9540 |
| Ċa | 3,2170 | | |
| Ṁg | 1,1815 | | |
| Ṅa | 0,0340 | | |
| Verlust | 0,0420 | | |

*Filix mas*

| | | | |
|---|---|---|---|
| C | 2,2595 | | |
| P | 0,5975 | | |
| S | 0,0910 | | |
| Si | 0,8600 | CaC | 5,1352 |
| Fe | 0,2350 | $Ca_3P$ | 1,3045 |
| Al | 0,6850 | CaS | 0,1547 |
| MnMn | 0,0625 | Ca | 0,8516 |
| Ca | 4,1980 | | |
| Mg | 1,9990 | | |
| Na | 0,0710 | | |
| Verlust | 0,6710 | | |

Es enthält demnach die Asche in 100 Th. von:

| | *Aspid. fil. fem.* | *Aspid. fil. mas* |
|---|---|---|
| KCl | 22,10 | 25,40 |
| KS | 11,00 | 8,96 |
| $K_3P$ | 0,22 | — |
| KC | 14,10 | 17,30 |
| NaC | 9,00 | 4,90 |
| Na | 2,00 | 1,50 |
| CaC | 16,13 | 17,60 |
| $Ca_3P$ | 6,00 | 4,50 |
| CaS | 0,80 | 0,53 |
| Ca | 5,20 | 2,90 |
| Mg | 6,40 | 6,80 |
| Al | 2,20 | 2,40 |
| Fe | 0,33 | 0,80 |
| MnMn | 0,12 | 0,21 |
| Si | 3,20 | 3,60 |
| Verlust | 1,20 | 2,60 |

Die Asche von *Aspid. fil. fem.* enthielt 61 p. C. und die n *Aspid. fil. mas* 58,8 p. C. in Wasser lösliche Bestand-eile. —

*4) Versuche über den Werth des Torfs und der Torfkohle für landwirthschaftliche Zwecke.*

Bekanntlich nimmt man jetzt bei der Desinfection der Abtrittsgruben grosser Städte auch Rücksicht darauf, dass die desinficirte Materie noch einen brauchbaren Dünger liefere. Als zweckmässiges Mittel dafür hatte Prof. Davy zuerst den Torf vorgeschlagen. Es erhoben sich aber viele Stimmen, welche die Torfkohle für empfehlenswerther hielten, weil sie wie andere poröse Kohle, namentlich Holzkohle, ein stärkeres Absorptionsvermögen besitze. Um nun durch Versuche über den Werth des Torfs und der Torfkohle zu entscheiden, hat der Sohn des Obengenannten Edm. W. Davy (Phil. Mag. XI. No. 71, pag. 172) sowohl trocknen, wie feuchten Torf, als auch Torfkohle auf einen alten Urin von bekanntem Ammoniakgehalt wirken lassen. Denn auf das Festhalten des Ammoniaks in dem Düngstoff reducirt sich doch wesentlich die gewünschte vortheilhafte Wirkung der Desinfectionsmittel.

Der feuchte Torf enthielt 28 p. C. Wasser, der trockne war erhalten durch mehrstündiges Aussetzen in einem Trockenapparat bei 100° C., die Torfkohle war in einem verschlossenen Tiegel dargestellt und wurde unmittelbar nach dem Erkalten in einem wohl verkorkten Gefäss aufbewahrt. Gleiche Gewichtsmengen der genannten gröblich gepulverten Substanzen wurden mit gleichen Masstheilen des Urins übergossen, dessen Ammoniakgehalt durch Destillation mit Kali und Auffangen in titrirter Schwefelsäure bestimmt war. Gleich beim Uebergiessen der Torfkohle mit dem Urin war starker Ammoniakgeruch entwickelt und derselbe nach einigen Tagen noch bemerkbar.

Der angewandte Urin enthielt 0,947 Grain Ammon.
" " " " nach der Behandlung mit Torfkohle 0,233.
" " " " nach der Behandlung mit Torf 1,105.

Während also der Torf nicht nur keinen Verlust, sondern sogar einen kleinen Zuwachs an Ammoniak (aus seinem eigenen Gehalt) auswies, betrug der Verlust durch die Torfkohle mehr als $^3/_4$ des ganzen Ammoniakgehalts.

Aehnliches Resultat ergaben die Versuche, in denen die Gemische unter einer Glasglocke, luftdicht durch Quecksilber abgesperrt, neben einem Gefäss, mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure sich befanden.

Diese Erscheinungen, welche der gewöhnlichen Annahme von dem starken Absorptionsvermögen so widersprechend sind, erklären sich wohl folgendermassen. Die Torfkohle enthält eine beträchtliche Menge kohlensaurer Alkalien und Erden, wahrscheinlich auch Aetzkalk, welche zur Freiwerdung von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak selbst aus den sonst luftbeständigen Ammoniaksalzen hinwirken. Nun sollte man indess glauben, dass diese Gase durch die poröse Substanz der Kohle verdichtet würden. Der Versuch aber zeigt das Gegentheil und der Verf. sah sich deshalb veranlasst, directe Versuche über das Absorptionsvermögen der Torfkohle, zugleich auch des feuchten und trocknen Torfs anzustellen. Es wurden Ammoniakgas absorbirt von gleichen Volumen der genannten Bestandtheile:

18,4 Vol. durch die Torfkohle, bei 100° getrocknet,
33,2 „ „ den Torf, bei 100° getrocknet,
50,0 „ „ „ „ mit ungefähr 20 p. C. Wassergehalt.

Reducirt man das Volum der Torfkohle und des trocknen Torfs auf Gewicht, so ergiebt sich, dass bei gleichen Gewichtsmengen Kohle und Torf das Absorptionsvermögen der ersteren zu dem des letzteren sich wie 23,4 : 33,2 verhält.

Dass die mit Säuren behandelte, ausgewaschene und geglühte Torfkohle aus Urin nicht mehr so viel Ammoniak entwickelt, ist selbstverständlich, aber sie besass auch selbst dann noch das Vermögen, fixe Ammoniaksalze zu zerlegen.

Die Eigenschaft des Torfs, Ammoniak so gut zu binden, beruht wohl zum Theil auf dem Vorhandensein einer Säure; denn wenn man höchst alkalischen Urin nur kurze Zeit mit Torf digerirt, so reagirt das Filtrat neutral.

Da nun das ausgezeichnete Vermögen des Torfs, Ammoniak zu fixiren, verbunden ist mit einer viel leichteren Zersetzbarkeit, als sie der Torfkohle zukommt, da man also bei dieser Zersetzung zugleich mit dem Ammoniak die für die Pflanze nothwendige Kohlensäure in den Acker bringt, so bedarf der Vorzug des Torfs vor der Kohle desselben keiner weiteren Erörterung, wenn es auf die Anwendung zur Desinfection mit der Absicht, Dünger zu gewinnen, ankommt.

## Literatur.

Die Chemie des Weines. Von G. J. Mulder, Prof. d. Chemie a. d. Universität zu Utrecht. Aus dem Holländischen von Karl Arenz, vormal. Prof. a. königl. Athenäum z. Mastricht. Leipzig. J. J. Weber. 1856. kl. 8. 405 S.

Die Chemie und Industrie unserer Zeit, oder die wichtigsten chemischen Fabrikationszweige nach dem Standpunkte der heutigen Wissenschaft. In populären Vorträgen von Dr. H. Schwarz, Direktor d. sächsisch-thüring. Aktien-Gesellschaft für Braunkohlenverwerthung, früher Privatdocent in Breslau etc. Mit Holzschnitten. In 5 Abtheilungen. 1. Abtheilung: Wärme und Licht. Breslau. Verlag von Joh. Urban Kern. 1856.

## Berichtigungen.

1) In der Abhandlung von Penny über Werthsermittelung des Indigo, dies. Journ. Bd. LVIII, pag. 314, ist Z. 5 v. u. statt $8^1/_2$ zu lesen $7^1/_2$, wie einige Zeilen weiter oben richtig angegeben ist.

2) In der Abhandlung von E. Schweizer über das unterschwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak, dies. Journ. LXVII, pag. 430, sind folgende Druckfehler zu verbessern:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| S. 433 | Z. 3 | von oben | ist zu lesen: | „27,22“ statt „24,22“. |
| „ 435 | „ 10 | „ unten | „ „ „ | „des“ statt „der“. |
| „ 438 | „ 10 | „ oben | „ „ „ | „nicht wohl“ statt „recht wohl“. |
| „ 439 | „ 7 | „ „ | „ „ „ | „Ganzen“ statt „Gemenge“. |
| „ 442 | „ 5 | „ „ | „ „ „ | „ausgesprochen“ statt „auszusprechen“. |

# LXII.

# Ueber neue Verbindungen des Chlorcadmiums mit basischen Chlormetallen.

Von

**Karl Ritter v. Hauer.**

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch.)

(Vgl. ds. Journ. LXIV, 477. LXVI, 176.)

*Darstellung der Salze.*

In einem früheren Aufsatz über einige Cadmium-Verbindungen*) wurde als Ausgangspunkt für ihre Darstellung kohlensaures Cadmiumoxyd angegeben. Im Verlaufe der vorliegenden Arbeit ergab sich jedoch als noch zweckmässiger das durch Glühen des kohlensauren Oxydes erhaltene reine Cadmiumoxyd, welches, besonders wenn es in fein gepulvertem Zustande ist, von Säuren leicht aufgenommen wird. Das zweite Metall, mit welchem die Doppelverbindung darzustellen war, wurde als kohlensaures Oxyd angewendet. War es ein Metall, welches als kohlensaures Oxyd keine constante Zusammensetzung hat, so wurde durch Analyse der Gehalt an Oxyd bestimmt und sonach die abzuwägende Menge berechnet.

Der Lösung einer abgewogenen Menge von Cadmiumoxyd wurde die entsprechende Menge des zweiten kohlensauren Oxydes hinzugefügt, zum Sieden erhitzt und so lange Chlorwasserstoffsäure in kleinen Antheilen zugesetzt, bis alles gelöst war. Die Lösung der beiden Chloride wurde eingedampft und der freiwilligen Verdunstung überlassen.

*I. Chlorbaryumbicadmiat.*

Vermengt man die Lösung von zwei Aequivalenten Chlorbaryum mit einem Aequivalente Chlorcadmium und

*) Dies. Journ. LXIV, p. 477.

dampft zur Krystallisation ein, so schiesst zuerst Chlorbaryum an; beim weiteren Verdunsten giebt die Lösung das schon früher beschriebene Monocadmiat:

$$BaCl + CdCl + 4HO.$$

Es scheint demnach keine basische Verbindung mit Chlorbaryum zu existiren. Dasselbe Salz wird erhalten, wie bereits angegeben wurde, bei Vermengung der beiden Lösungen in gleichem Aequivalentverhältnisse der Chlormetalle. Bei der Mischung endlich von einem Aequivalente Chlorbaryum mit zwei Aequivalenten Chlorcadmium schiesst ebenfalls zuerst eine Quantität des Monocadmiates an, die Mutterlauge giebt aber nach Entfernung dieser beim weiteren Verdunsten ein Salz, dessen Zusammensetzung der Formel:

$$BaCl + 2CdCl + 5HO,$$

mithin der eines Bicadmiates entspricht.

Dasselbe erfordert also zu seiner Bildung einen Ueberschuss von Chlorcadmium. Es wird in der That nur unmittelbar rein erhalten, wenn man eine Lösung der Krystallisation überlässt, welche wenigstens drei Aequivalente von diesem auf ein Aequivalent Chlorbaryum enthält. Das Salz bildet theils trübe, theils wasserhelle Oktaëder und Tetraëder. Die Krystalle sind hart und luftbeständig und lassen sich, wiewohl nur sehr langsam, zu beträchtlicher Grösse aufziehen. Manchmal zeigen dieselben eine geringe Consistenz und zerbröckeln. Obwohl das Salz sich aus zwei sehr leicht löslichen Verbindungen bildet, ist es selbst ziemlich schwer löslich.

Die hier angegebene Methode der Analyse gilt auch für die folgenden Salze. Chlor wurde durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Cadmium wurde durch Schwefelwasserstoff aus der angesäuerten Lösung von dem zweiten Metalle geschieden, nach der Filtration aber in Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit Kalihydrat präcipitirt. Da Schwefelcadmium in verdünnter Chlorwasserstoffsäure nicht löslich ist, so muss dieselbe in concentrirtem Zustande angewendet werden. Zu diesem Behufe kann das gefällte Schwefelcadmium zugleich mit dem Filter in noch feuchtem

Zustande der Einwirkung der Säure ausgesetzt werden; hierbei ist es aber nöthig, hinlänglich lange bei geringer Wärme digeriren zu lassen, bis jede Spur des sich bildenden Schwefelwasserstoffes verjagt ist, widrigenfalls bei früherem Verdünnen mit Wasser wieder ein Theil des Cadmiums als Schwefelmetall gefällt wird, was ein Abdampfen der Lösung bis fast zur Trockne und eine neuerliche Behandlung mit concentrirter Säure erfordern würde. Zur Trennung von dem macerirten Filter wird nunmehr filtrirt und das Filtrat mit Kalihydrat versetzt. Die Bestimmung des Baryums geschah als schwefelsaurer Baryt.

Die Analyse gab $BaCl + 2CdCl + 5HO$.

Dampft man die Lösung nach dem oben angegebenen Aequivalenten-Verhältnisse bis zur beginnenden Krystallbildung rasch ein und lässt sie erkalten, so bilden sich meist sternförmige, glänzende Krystall-Aggregate. Es lässt sich das Salz nicht vollständig umkrystallisiren. Dampft man nämlich die Lösung desselben bis zur beginnenden Krystallbildung ein, so schiesst nur ein Theil unzersetzt an, während gleichzeitig auch Krystalle des Salzes $BaCl + CdCl + 4HO$ entstehen. Will man daher das Salz umkrystallisiren, so muss man der Lösung desselben noch etwas Chlorcadmium hinzufügen, weil, wie schon früher angegeben wurde, es sich nur bei einem Ueberschusse von letzterem bildet. Wirft man die Krystalle in heisses Wasser, so werden sie undurchsichtig und sehen wie verwittert aus, eine Eigenschaft, welche alle folgende Salze unter gleichen Umständen zeigen. Die Lösung derselben erfolgt langsam.

Bei 100° C. verlieren die Krystalle 6,59 p. C. Wasser, oder nahe 2 Atome. Es erfordert viele Stunden, bis der Gewichtsverlust bei dieser Trocknung constant bleibt. Zwischen 145 — 150° C. entweichen weitere 5,54 p. C. Wasser, also auch beinahe zwei Atome. Das letzte Atom Wasser wird erst nahe bei 160° C. ausgetrieben.

Bei noch stärkerem Erhitzen schmilzt das Salz gleich dem Monocadmiate zu einer klaren farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten nicht krystallinisch erstarrt.

Wird das noch nicht entwässerte Salz unmitt
einer höheren Temperatur ausgesetzt, so geschieht
Entweichen des Wassers unter starkem Decrepitiren
Krystalle, welche nicht in ihrem Krystallwasser schme
Die bis zum Schmelzen erhitzten Krystalle entwi
Dämpfe von Chlorcadmium. Die geschmolzene Mass
in Wasser nicht mehr vollständig löslich, sondern hi
lässt einen kleinen Rückstand, der aber nach Zusatz ei
Tropfen einer Säure wieder verschwindet. Das Salz
liert davon bei einer Temperatur, bei welcher es
Schmelzen geräth, auch einen Theil seines Chlorgeh
Der Gewichtsverlust des so erhitzten Salzes betrug 13,7
daher um ein Geringes mehr, als die darin enthe
Wassermenge. Wird das Salz langsam bis zum Ver
seines Wassers erhitzt, so entweicht dieses, ohn
Gestalt der Krystalle zu zerstören.

*II. Chlorstrontiumbicadmiat.*

Ueberlässt man ein Gemenge der Lösungen
beiden Chlorverbindungen in gleichem Aequivalente
hältnisse der Krystallisation, so schiesst ein Sal
welches wasserhelle, mitunter gestreifte, lebhaft glän
sehr lange Säulen bildet, die an ihren Enden zug
sind. Bei einem hinreichenden Volum der Flüssigk
reichen die Krystalle eine ansehnliche Grösse
kurzer Zeit. Die Zusammensetzung des Salzes ent
jedoch nicht dem angegebenen Mischungsverhältniss
dern der eines Bicadmiates mit 7 Atomen Wasser
der Formel:

$$SrCl + 2CdCl + 7HO.$$

In gleicher Weise wird das Salz auch erhalten,
man ein dieser Formel entsprechendes Mischungsv
niss zur Darstellung anwendet. Das Salz ist in tr
Luft vollkommen beständig, in feuchter aber etwa
fliesslich.

Ueber Schwefelsäure, wie über Chlorcalcium läss
das Salz nicht trocknen, da es hierbei verwittert.
seiner wässrigen Lösung krystallisirt es wieder un
dert. Bei 100° C. verliert es 5,05 p. C. Wasser ode

Aequivalente, zwischen 125—130° C. 2,68 p. C., also ein drittes Atom, bei fortgesetztem Erhitzen bis 170° C. weitere 6,43 p. C. Wasser oder etwas mehr als zwei Atome; die letzten beiden Atome Wasser werden aber erst bei einer Temperatur von mehr als 180° C. ausgetrieben. Bei noch stärkerem Erhitzen schmilzt es, wie das vorhergehende Salz, zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten eine perlmutterglänzende Masse bildet. Es verliert hierbei ebenfalls einen Theil seines Chlors, da die geschmolzene Masse beim Auflösen in Wasser einen Rückstand hinterlässt, der auf einen Zusatz von Säure wieder verschwindet. Das bis zum Schmelzen erhitzte Salz gab im Mittel zweier Versuche einen Gewichtsverlust von 30,20 p. C., also um einige Zehntel-Procent mehr, als sein Gehalt an Wasser beträgt. Während dem Schmelzen entwickelt es Dämpfe von Chlorcadmium, wird dieses daher länger fortgesetzt, so ist der Gewichtsverlust entsprechend höher. Erhitzt man das Salz nur bis zum Verluste seines Wassers, so behält es seine Krystallgestalt bei und zeigt starken Glanz auf seinen Flächen. Die so getrockneten Krystalle sind ohne Rückstand in Wasser löslich.

### *III. Chlorcalciumbicadmiat.*

Dieses Salz scheint zu seiner Bildung einen Ueberschuss von Chlorcalcium zu erfordern. Es wird daher am besten erhalten, wenn man ungefähr die Lösung von $1^1/_2$ Aequivalenten mit der Lösung von 2 Aequivalenten Chlorcadmium vermengt und zur Krystallisation eindampft. Es bildet sternförmig gruppirte, glänzende, an den Enden zugeschärfte Säulen, welche mit dem früher angeführten Strontiumsalze isomorph sein dürften. Das Salz ist ziemlich zerfliesslich und sehr leicht löslich. Aus diesen beiden Gründen gelingt es nur selten, durch freiwilliges Verdunsten der Lösung dasselbe zu erhalten. Concentrirt man hingegen die Lösung in der Wärme und lässt sie dann erkalten, so gesteht die ganze Masse meist zu einem Krystallbrei, der aus lauter feinen Nadeln besteht, die nur schwierig von der anhaftenden Mutterlauge zu befreien sind. Es muss dann wiederholt zwischen Fliess-

papier gepresst und dann über Chlorcalcium vollends getrocknet werden. Ueberlässt man aber eine ziemlich concentrirte Lösung der freiwilligen Verdunstung unter einer Glasglocke über Chlorcalcium oder unter der Luftpumpe, so erhält man dasselbe in schönen, wohlausgebildeten Krystallen. Wegen der Verschiedenheit des Aussehens schien es, als ob die nach diesen beiden Arten erhaltenen Krystalle eine andere Zusammensetzung haben müssten, allein die Analyse ergab dieselben Resultate. Es zeigte sich nämlich für beide die Zusammensetzung analog der des Strontiumsalzes nach der Formel:

$$CaCl + 2CdCl + 7HO.$$

Bei zu langem Verweilen über Chlorcalcium scheinen die Krystalle etwas chemisch gebundenes Wasser zu verlieren, da sie an ihren Flächen matt werden. Zum Behufe der Analyse wurden daher die feinen Krystallnadeln zwischen Fliesspapier gepresst und dann über Aetzkalk getrocknet, die grösseren säulenförmigen Krystalle aber unmittelbar nach letzterer Art getrocknet. Sie behalten hierbei ihren Flächenglanz vollkommen.

Die Trennung von Kalk und Cadmium geschah hier durch Schwefelammonium, die Bestimmung der Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak.

Bei 100° C. erhitzt, verliert das Salz nur eine unbedeutende Menge Wasser; um es vollends zu entwässern, bedarf es einer Temperatur, welche nahe der Glühhitze ist. Das entwässerte Salz löst sich gleich dem Chlorcalcium unter Wärmeentwicklung in Wasser, das wasserhaltende hingegen unter Abkühlung. Während in dieser Beziehung sonach die charakteristischen Eigenschaften des Chlorcalciums gewissermassen die dominirenden sind, ist das Salz bezüglich seines Verhaltens in der Wärme von diesem wesentlich differirend. Der krystallisirte salzsaure Kalk schmilzt nämlich noch unter 100° C. und verliert bei stärkerem Erhitzen sein Wasser unter starkem Aufschäumen. Beides findet bei dem Doppelsalze mit Chlorcadmium nicht Statt, dasselbe schmilzt nicht in seinem Krystallwasser und verliert sein Wasser vollends unter vollkommener Beibehaltung seiner Krystallgestalt. Die nach

Entwässerung bis zum Glühen erhitzten Krystalle schmelzen unter Ausstossung von Chlorcadmiumdämpfen. Die geschmolzenen Krystalle erstarren zu einer grauen amorphen Masse, die wegen stattgehabter Zersetzung in Wasser nur wenig löslich ist. Das Salz lässt sich nicht gut umkrystallisiren, sondern bleibt meistens als eine amorphe weisse Masse zurück.

*IV. Chlorcalciumhemicadmiat.*

Eine in der Hitze concentrirte Lösung, welche 2 Aeq. Chlorcadmium auf 1 Aeq. Chlorcalcium enthält, setzt beim Erkalten eine Quantität des so eben beschriebenen Bicadmiates in Form feiner Nadeln ab. Entfernt man diese aus der Mutterlauge und erhitzt neuerdings, so schiessen grosse vielflächige Krystalle an, deren Zusammensetzung der Formel:

$$2CaCl + CdCl + 12HO$$

entspricht. Das Salz scheint zu seiner Bildung einen bedeutenden Ueberschuss von Chlorcalcium zu erfordern, da selbst bei einem Mischungsverhältnisse von 3 Aequivalenten desselben auf 1 Aequivalent Chlorcadmium sich noch immer eine kleine Menge des Bicadmiates zuerst ausscheidet.

Die Krystalle sind wegen ihres hohen Gehaltes an Chlorcalcium sehr zerfliesslich. Unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verwittert es, doch erst nach längerer Zeit. Behufs der Analyse wurde dasselbe über Chlorcalcium unter einer Glasglocke getrocknet.

Bei 100° C., wobei es in seinem Krystallwasser schmilzt, welches übrigens auch bei einer noch niedrigeren Temperatur schon stattfindet, verliert es 17,95 p. C. Wasser = 6 Atome, zwischen 125—130° weitere 12,31 p. C. oder 4 Atome, die letzten beiden aber zwischen 150—155°. Das Salz zeigt im Wesentlichen die Eigenschaften des Chlorcalciums, so das Bestreben, Wasser anzuziehen und damit zu zerfliessen, zu schmelzen im Krystallwasser bei niedriger Temperatur, das Entweichen des Wassers unter starkem Aufschäumen, Erzeugung von Kälte beim Auflösen der gewässerten Krystalle, Entwickelung von Wärme beim

Auflösen der entwässerten Masse. Bei stärkerem Erhitzen schmilzt es zum zweiten Male unter theilweiser Zersetzung, so wie die sämmtlichen bisher angeführten Verbindungen.

*V. Chlormagniumbicadmiat.*

Diese Verbindung wird in gleicher Weise erhalten, sowohl wenn man die beiden Chlormetalle in gleichem Verhältnisse der Aequivalente vermengt, als wenn man zwei Aequivalente Chlorcadmium mit einem Aequivalente Chlormagnium zusammenbringt. Es bildet grosse wasserhelle Säulen, die mit Leichtigkeit zu einer Länge von mehr als 1 Zoll aufgezogen werden können. In trockner Luft sind die Krystalle beständig, in feuchter zerfliesslich. Beim Trocknen über Schwefelsäure oder Chlorcalcium verlieren sie einen grossen Theil ihres Wassers und werden daher ganz undurchsichtig. Behufs der Analyse wurde das Salz auf Fliesspapier unter der Luftpumpe getrocknet, wobei es keine Veränderung zeigt. Grössere Krystalle enthalten meistens mechanisch Wasser eingeschlossen, da das Anwachsen derselben sehr rasch erfolgt, und sind daher zur Analyse nicht geeignet.

Die Trennung von Cadmium und Magnium geschah durch Schwefelwasserstoff. Magnium wurde als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen.

Das Salz lässt sich unzersetzt umkrystallisiren. Es lösen sich die Krystalle gleich jenen von salzsaurer Magnesia unter Hervorbringung von bedeutender Kälte. Die Krystallisation erfolgt erst bei starker Concentration der Flüssigkeit, da das Salz sehr leicht löslich ist. Namentlich ist seine Löslichkeit in der Wärme um ein Bedeutendes höher, so dass häufig eine in der Wärme concentrirte Auflösung, welche noch keine Spur einer Krystallbildung zeigt, beim Erkalten gänzlich zu einer festen Masse gesteht, welche aus lauter feinen Krystallnadeln besteht.

Bei 100° C. verliert es 16,01 p. C. Wasser oder 6 At. Schon bei etwas stärkerem Erhitzen schmilzt es in seinem Krystallwasser, verliert dann dieses, verhält sich aber hierbei wie gewöhnliche salzsaure Bittererde, indem nebst Wasser gleichzeitig ein Theil der Salzsäure entweicht, so

dass die Menge des Wassers als Gewichtsverlust durch Erhitzen nicht bestimmt werden kann. Die rückständige Masse ist daher auch wenig in Wasser löslich.

### *VI. Chlormagniumhemicadmiat.*

Ein Gemenge von zwei Aequivalenten Chlormagnium und einem Aequivalente Chlorcadmium in der wässrigen Lösung stark eingedampft, setzt beim Erkalten grosse tafelförmige Krystalle ab. Während im Allgemeinen die in diese Gruppe gehörigen Salze zu ihrer Bildung stets einen Ueberschuss der basischen Chlormetalle erfordern, ist dies hier nicht der Fall. Das Salz ist sehr leicht löslich und in trockner wie feuchter Luft stark zerfliesslich. In noch höherem Grade aber das entsprechende Calciumsalz. Die Zusammensetzung desselben ergab sich nach der Formel:

$$2MgCl + CdCl + 12HO.$$

Für die Analyse wurde es über Chlorcalcium unter der Luftpumpe getrocknet, da alle übrigen Trocknungsweisen nicht genügend erschienen.

Die nach der oben angegebenen Art getrockneten Krystalle, einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt, verlieren hierbei nur eine geringe Menge Wasser, circa 1 p. C. Bei stärkerem Erhitzen verhalten sie sich wie salzsaure Bittererde. Ueberhaupt geben sich die charakteristischen Eigenschaften von dieser noch vorwiegender zu erkennen, als in dem Chlormagniumbicadmiate. Für die Krystallisation dieses, wie des vorhergehenden Salzes, scheint die Gegenwart freier Chlorwasserstoffsäure etwas hinderlich zu sein.

### *VII. Chlormanganbicadmiat.*

Dieses Salz wird gleich dem entsprechenden Magniumsalze erhalten durch Vermengen von einem Aequivalente Chlormangan mit zwei Aequivalenten Chlorcadmium. Da es sehr leicht löslich ist, so krystallisirt es etwas schwierig, fast erst bei Syrupdicke der Lösung. Am besten erfolgt die Krystallisation, wenn man die stark eingedampfte Lösung vollkommener Ruhe und der weiteren freiwilligen

Verdunstung überlässt. Es bildet blass rosenrothe, nach mehrmaligem Umkrystallisiren fast weisse Säulen, ähnlich jenen des auf gleiche Art entstandenen Magniumsalzes. Die Krystalle lassen sich zu bedeutender Grösse aufziehen. Sie verwittern oberflächlich an sehr trockener Luft, daher auch beim Trocknen über Schwefelsäure und Chlorcalcium, an feuchter Luft sind sie zerfliesslich. In wohl verschlossenen Gefässen lassen sie sich übrigens, ohne eine Veränderung zu zeigen, aufbewahren.

Die Zusammensetzung ergab sich analog dem Magniumsalze nach der Formel:

$$MnCl + 2CdCl + 12HO.$$

Behufs der Analyse wurde es über Aetzkalk getrocknet, wobei es keine Veränderung zeigt.

Die Trennung von Mangan und Cadmium geschah in der früher angesäuerten Lösung durch Schwefelwasserstoff. Die Fällung des Mangans wurde nach Verjagung des Schwefelwasserstoffes durch Erhitzen mittelst kohlensaurem Natron bewerkstelligt.

In heisses Wasser geworfen, zeigen die Krystalle dieselbe Eigenschaft, wie die meisten dieser Salze, undurchsichtig zu werden und wie verwittert auszusehen.

Dampft man die Lösung zu erneuerter Krystallisation ab, so erfolgt diese nach dem Erkalten nicht, sondern es setzt sich eine gallertartige Masse ab; fügt man jedoch der Lösung einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzu, so schiesst das Salz wieder unverändert an. Indess scheint dies auf die Krystallisation weniger zu influenciren, als vielmehr der Umstand, dass das Salz leichter krystallisirt, wenn die Lösung der freiwilligen langsamen Verdunstung überlassen wird, als wenn man es durch Erkalten einer in der Wärme concentrirten Lösung zu erhalten sucht.

Beim Trocknen bei 100° C. verlieren die Krystalle 24,79 p. C. Wasser oder nahe an 10 Atome, sie verhalten sich also auch hierbei genau wie das entsprechende Magniumsalz. Die letzten beiden Atome verliert es bei etwas über 160° C. Bei unmittelbarem stärkeren Erhitzen verknistert es schwach, ohne in seinem Krystallwasser zu schmelzen, schmilzt dann nach Verlust seines Wassers bei

beginnender Glühhitze, und wird hierbei unter Luftzutritt braun, von sich bildendem Oxydoxydul, während theilweise Chlormangan und Cadmium sich verflüchtigen. Nach dem Erkalten bildet es eine krystallinische glänzende Masse.

Vermengt man die Lösungen von zwei Aequivalenten Chlormangan und einem Aequivalente Chlorcadmium, so krystallisirt nach dem Concentriren der Flüssigkeit erstlich salzsaures Manganoxydul, dann beim weiteren Verdunsten das eben beschriebene Bicadmiat. Es scheint somit kein dem Magniumsalze analoges Hemicadmiat des Mangans zu existiren.

### *VII. Chloreisenbicadmiat.*

Die Lösung der beiden Chlorverbindungen zu gleichen Aequivalenten setzt säulenförmige grosse Krystalle ab, die höchst wahrscheinlich mit den beiden Bicadmiaten von Magnium und Mangan isomorph sind, so wie ihre Zusammensetzung nach der Formel:

$$FeCl + 2CdCl + 12HO$$

sich als die gleiche ergab.

Zur Darstellung des Salzes wurde krystallisirtes salzsaures Eisenoxydul angewendet. Dieses wurde erhalten nach dem gewöhnlichen Verfahren durch Kochen von überschüssigem metallischen Eisen mit Salzsäure bei möglichster Abhaltung der atmosphärischen Luft und Erkaltenlassen der hinlänglich gesättigten Lösung. Von den rasch getrockneten Krystallen wurde die entsprechende Menge in einer schon früher eingeengten heissen Lösung von Chlorcadmium aufgelöst und dann über Chlorcalcium unter eine Glasglocke gestellt und so der weiteren Verdunstung überlassen.

Die grüne Flüssigkeit setzt Krystalle ab, welche beim Herausnehmen aus derselben fast farblos sind, dann aber bald grünlich und endlich gelb werden. Ueber Chlorcalcium und Schwefelsäure verwittern sie rasch. Bei gewöhnlicher Temperatur sind sie weder zerfliesslich noch verwitterbar, werden aber nach und nach intensiv gelb.

Zur Analyse wurde das Salz durch wiederholtes Pressen zwischen Fliesspapier möglichst rasch von der

anhängenden Mutterlauge befreit und dann vollends über Aetzkalk getrocknet.

Die Trennung von Eisen und Cadmium geschah durch Schwefelwasserstoff, die Fällung des Eisens aus der mit Salpetersäure erhitzten Lösung mit Ammoniak.

Schon bei mässigem Erhitzen schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser, wird dann trocken und zeigt eine gelbe Farbe, bei weiterem Erhitzen unter Zutritt der atmosphärischen Luft wird es roth von sich bildendem Eisenoxyd. Mit Ausnahme seiner geringeren Zerfliesslichkeit verhält es sich daher im Wesentlichen wie krystallisirtes salzsaures Eisenoxydul.

### *IX. Chlorkobaltbicadmiat.*

Dieses Salz scheint zu seiner Bildung die Gegenwart von überschüssigem Kobaltchlorür zu erfordern. Es bildet sich am leichtesten, wenn man ungefähr $1^1/_2$ Aequivalente davon mit 2 Aequivalenten Chlorcadmium vermengt und die concentrirte Lösung des Gemisches an einem nicht zu warmen Orte der freiwilligen Verdunstung überlässt. Beim Erkalten einer in der Hitze concentrirten Lösung erfolgt selten eine Krystallisation. Das Salz krystallisirt in grossen schönen Säulen von der Farbe des Kobaltchlorürs und der Form der Magnium-, Mangan- und Eisenverbindungen mit 12 Atomen Wasser. Seine Zusammensetzung nach der Formel:

$$CoCl + 2CdCl + 12HO$$

ist ebenfalls gleich mit der jener Salze.

In feuchter Luft ist es etwas zerfliesslich, in trockner beständig.

Beim Trocknen über Schwefelsäure und Chlorcalcium verwittert es, auch über Aetzkalk, wiewohl erst nach geraumer Zeit und nur oberflächlich.

Für die Analyse geschah daher die Trocknung auf Fliesspapier unter der Luftpumpe, da es hierbei vollkommen trocken wird, ohne chemisch gebundenes Wasser zu verlieren. Die Trennung von Kobalt und Cadmium geschah in der stark angesäuerten Lösung durch Schwefel-

wasserstoff. Kobalt wurde nach Verjagung des letzteren mit Kalihydrat gefällt.

Bei 100° C. verliert es 25,46 p. C. Wasser oder 10 At., die letzten zwei Atome aber zwischen 150—155° und ist dann von blauer Farbe.

Werden die Krystalle direct einer etwas höheren Temperatur ausgesetzt, so schmelzen sie theilweise in ihrem Krystallwasser unter dunkelvioletter Färbung, nach Verlust des Wassers wird die Masse dann fest und bildet eine lockere bläuliche Substanz, ähnlich dem zur Trockne abgedampften salzsauren Kobaltoxydul. Bei einer der Glühhitze nahen Temperatur schmilzt es dann noch einmal und sublimirt unter theilweiser Zersetzung, so dass die rückständige Masse wenig in Wasser löslich ist.

### X. *Chlornickelbicadmiat.*

Auch diese Verbindung erfordert gleich der vorigen einen Ueberschuss von Chlornickel und wird am besten nach dem beim Kobaltsalze angegebenen Aequivalenten-Verhältnisse erhalten. Es bildet grosse dunkelgrüne Säulen von gleicher Form mit dem Kobaltsalze. Die Zusammensetzung ergab sich nach der Formel:

$$NiCl + 2CdCl + 12HO.$$

Es ist gleich dem Kobaltsalze leicht löslich, und wird wie dieses am besten erhalten, wenn man die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur freiwillig verdunsten lässt. Ueber Chlorcalcium verwittert es vollends und wird hierbei weiss.

Für die Analyse wurden die Krystalle über Aetzkalk getrocknet.

Das durch Schwefelwasserstoff vom Cadmium getrennte Nickel wurde mit Kalihydrat gefällt.

Bei 100° C. verliert es 26,63 p. C., also circa 10 Atome Wasser, die letzten beiden Atome aber zwischen 160 bis 165° C., somit erst bei einer höheren Temperatur, als das analoge Kobaltsalz.

Werden die Krystalle unmittelbar vor ihrer Entwässerung einer etwas höheren Temperatur ausgesetzt, so schmelzen sie theilweise in ihrem Krystallwasser und bilden dann getrocknet eine schmutzig gelbe, erdige

Masse, so wie das durch Abdampfen erhaltene Chlornickel, die sich nach und nach in Wasser wieder mit grüner Farbe löst. Wird die Erhitzung noch weiter getrieben, so findet, indem Chlor entweicht, eine theilweise Zersetzung Statt. —

Die erhaltenen Krystalle lassen sich nicht leicht umkrystallisiren, da sie zu ihrer Bildung, so wie das Kobaltsalz, die Gegenwart von überschüssigem Nickelchlorür erfordern, eben so ist es gleich diesem nicht gut durch Erkalten einer heiss gesättigten Lösung zu erhalten. Werden aber Krystalle in die gesättigte Lösung, welche kein überschüssiges Nickelchlorür enthält, gegeben, so wachsen sie fort.

### *XI. Chlorkupfermonocadmiat.*

Aus einer Lösung, welche die beiden Chlorverbindungen in gleichem Aequivalent-Verhältnisse enthält, setzt sich ein Salz ab, welches feine, glänzende, büschelförmig vereinigte Säulen bildet, deren Zusammensetzung der Formel:

$$CuCl + CdCl + 4HO$$

entspricht.

Die Krystallisation erfolgt etwas schwierig, beim Abdampfen in der Wärme nicht, da es hierbei stark effloreseirt. Es wird am besten erhalten aus einer Lösung, welche keine überschüssige Säure enthält, durch freiwilliges Verdunsten bei gewöhnlicher Zimmer-Temperatur. Beim Herausnehmen der Krystalle aus der Mutterlauge und so lange sie in noch feuchtem Zustande sind, erscheinen sie von grüner, nach dem Trocknen aber von blauer Farbe. Ueber Chlorcalcium lassen sie sich nicht trocknen, da sie hierbei verwittern, sonst erscheint das Salz luftbeständig.

Für die Analyse wurde es über Aetzkalk getrocknet.

Cadmium und Kupfer wurden durch kohlensaures Ammoniak getrennt. Aus der ammoniakalischen Lösung wurde Kupfer mittelst Schwefelammonium gefällt, in Königswasser gelöst und dann mit Kalihydrat präcipitirt.

Beim Erhitzen schmilzt das Salz nicht im Krystallwasser, das Wasser entweicht, ohne dass die Krystalle

ihre Gestalt verlieren. Sie erscheinen nach Verlust des Wassers von brauner Farbe und sehen wie entwässertes Chlorkupfer aus. Erst bei starkem Erhitzen schmilzt es, nachdem das Wasser ausgetrieben, zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche theilweise verdampft. Die geschmolzene Masse erstarrt krystallinisch und hat eine graubraune Farbe.

---

## LXIII.

## Ueber einige neue Cadmiumsalze und die Jodide von Baryum und Strontium.

Als Analoga zu den von v. Hauer untersuchten Doppelchloriden des Cadmiums (s. dies. Journ. LXIV, 477. LXVI, 176 und die vorsteh. Abhandl.) hat H. Croft (*Chem. Gaz.* No. 323, p. 121) einige Doppel-Jodide und -Bromide des Cadmiums dargestellt, welche theils zur Classe von v. Hauer's Monocadmiaten, theils zu der von Bicadmiaten gehören.

*Kalium-Cadmiumjodid.* Diese Verbindung erhält man, wenn die Lösung gleicher Aequivalente beider Salze über Schwefelsäure verdampft wird. Die verzerrten Oktaëder sind sehr leicht löslich in Wasser und bestehen aus

$$KJ + CdJ + 2\dot{H},$$

in 100 Theilen:

| | Gefunden. | | Berechn. | Atomgew. |
|---|---|---|---|---|
| K | 11,62 | 10,60 | 10,67 | 488,94 |
| J | 68,74 | 69,17 | 69,21 | 3171,14 |
| Cd | 14,70 | 15,46 | 15,21 | 696,77 |
| $\dot{H}$ | 5,36 | 4,94 | 4,91 | 225,00 |
| | 100,42 | 100,17 | | |

Schon 1842 hatte der Verf. eine Analyse des wasserfreien Salzes gemacht, welche sehr nahe mit der obigen Formel übereinstimmt.

*Natrium-Cadmiumjodid*, auf dieselbe Art, wie das vorige bereitet, scheidet sich in langen glänzenden Prismen aus, die in feuchter Luft schnell zerfliessen und aus

$$NaJ + CdJ + 6\dot{H}$$

bestehen, in 100 Th.:

| | Gefunden. | | Berechn. | Atomgew. |
|---|---|---|---|---|
| Na | 6,98 | 6,06 | 5,95 | 287,20 |
| Cd | 14,74 | | 14,43 | 696,77 |
| J | 65,14 | | 65,65 | 3171,14 |
| $\dot{H}$ | 14,09 | | 13,97 | 675,00 |
| | 100,95 | | | |

Das zu dieser Verbindung erforderliche Jodnatrium wurde durch Behandlung von Natronlösung mit überschüssigem Jod, Einleiten von Schwefelwasserstoff und Neutralisiren mit kohlensaurem Natron dargestellt. Die Krystalle bestanden aus $NaJ + 4\dot{H}$, wie schon Mitscherlich angiebt, Giraud's Formel mit $5\dot{H}$ ist unrichtig.

*Ammonium-Cadmiumjodid*, wie die vorigen Salze gewonnen, scheidet sich in ähnlichen Krystallen wie die Kaliumverbindung aus, ist ziemlich luftbeständig, schmilzt beim Erhitzen und besteht aus

$$NH_4J + CdJ + 2\dot{H},$$

in 100 Theilen:

| | Gefund. | Berechn. | Atomgew. |
|---|---|---|---|
| $NH_4$ | — | 4,21 | 225,00 |
| Cd | 16,26 | 16,14 | 696,77 |
| J | 72,66 | 73,44 | 3171,14 |
| $\dot{H}$ | — | 5,21 | 225,00 |

Das erforderliche Jodammonium wurde wie oben das Jodnatrium bereitet.

*Baryum-Cadmiumjodid*, wie die vorigen Doppelsalze dargestellt, liefert äusserst zerfliessliche Krystalle von der Formel:

$$BaJ + CdJ + 5\dot{H},$$

in 100 Theilen:

| | Gefunden. | Berechnet. | Atomgewicht. |
|---|---|---|---|
| Ba | 16,73 | 16,17 | 854,85 |
| Cd | 12,92 | 13,18 | 696,77 |
| J | 59,98 | 59,99 | 3171,14 |
| Ḣ | 10,37 (Verlust) | 10,66 | 562,50 |
| | 100,00 | 100,00 | |

*Strontium-Cadmiumjodid*, auf dieselbe Art wie die vorigen halten, krystallisirt in grossen, durchsichtigen Krystallen, in feuchter Luft zerfliessen, in trockner effloresciren d beim Erhitzen leicht Jod verlieren. Formel:

$$SrJ + CdJ + 8\dot{H},$$

100 Theilen:

| | Gefund. | Berechn. | Atomgew. |
|---|---|---|---|
| Sr | 11,11 | 10,27 | 545,60 |
| Cd | 11,68 | 13,11 | 696,77 |
| J | 57,80 | 59,68 | 3171,14 |
| Ḣ | 17,81 | 16,94 | 900,00 |
| | 98,40 | | |

Die Analysen stimmen nicht gut mit der Berechnung, eil das Salz nicht ganz frei von fremder Beimischung ar. —

Bei den Analysen der genannten Verbindungen wurde erst das Jod durch $\dot{Ag}\ddot{N}$ gefällt und nach Entfernung es Ueberschusses an letzterem aus dem Filtrat das Cadium durch Schwefelwasserstoff.

*Natrium-Cadmiumbromid* krystallisirt aus der Mischung leicher Aequivalente beider Salze in glänzenden sechsseitigen Tafeln. Die Analyse gab wegen fremder Beiengung nicht sehr genaue Zahlen, die indessen doch zu er Formel

$$NaBr + 2CdBr + 5\dot{H}$$

ühren. Zusammensetzung in 100 Theilen:

| | Gefund. | Berechn. | Atomgew. |
|---|---|---|---|
| Na | 6,76 | 5,47 | 287,17 |
| Cd | 24,93 | 26,85 | 1393,54 |
| Br | 56,13 | 57,21 | 2998,89 |
| Ḣ | 11,13 | 10,74 | 562,50 |
| | 98,55 | | |

*Jodbaryum*, dargestellt durch Digestion von Barytwa mit Jod und Eindampfen des Filtrats vom jodsauren B scheidet sich in ziemlich grossen, gelblichen Prismen die in feuchter Luft zerfliessen, in trockner verwitter ihrem Krystallwasser schmelzen und bei höherer Te ratur Jod verlieren. Sie bestehen aus

$$BaJ + 7\dot{H},$$

in 100 Theilen:

| | Gefunden. | | Berechn. | Atomgew. |
|---|---|---|---|---|
| Ba | 26,20 | — | 26,48 | 854,85 |
| J | | — | 49,13 | 1585,57 |
| Ḣ | 25,49 | 25,84 | 24,39 | 787,50 |

*Jodstrontium*, wie Jodbaryum bereitet, krystallisi sechsseitigen Tafeln, die sich an der Luft und bein hitzen wie Jodbaryum verhalten und aus

$$SrJ + 6\dot{H}$$

bestehen, in 100 Theilen:

| | Gefund. | Berechn. | Atomgew. |
|---|---|---|---|
| Sr | 18,62 | 19,44 | 545,60 |
| J | — | 56,51 | 1585,57 |
| Ḣ | 23,09 | 24,05 | 675,00 |

---

# LXIV.

# Ueber die Einwirkung des Chlorschwe (S$\dot{C}$l) auf einige organische Säuren.

Von

**Heintz.**

(A. d. Ber. d. Berl. Akad.)

Wenn dieser Körper mit ameisensaurem Baryt z mengebracht wird, so beobachtet man eine Gasentw lung. Das sich bildende Gas ist reines Kohlenoxy Zugleich entsteht Ameisensäurehydrat, Chlorbaryum, s felsaure Baryterde und Schwefel scheidet sich ab ge der Formel $4(C_2\dot{H}O_3 + BaO), 3\dot{C}lS = 2S, SO_3 + BaO, 3$

$O,2(C_2HO_3+HO)$. Hierauf kann eine Methode gegründet rden, um Ameisensäurehydrat zu gewinnen. Mischt n nämlich allmählich 3 Aequivalente Chlorschwefel mit er Mischung von 4 Aequivalenten eines trocknen ameiisauren Salzes und 4 Aequivalenten Wasser, so erhält n durch Destillation der Mischung bei einer Tempeur von 110 — 120° C. reines Ameisensäurehydrat. Die thode von Melsens zur Darstellung des Essigsäurelrats lässt sich auf die Ameisensäure nicht anwenden, l es nicht gelingt, saure ameisensaure Salze darzulen. Das wasserfreie essigsaure Natron giebt unter der wirkung des Chlorschwefels zur Bildung wasserfreier igsäure Anlass gemäss der Formel $4(C_4H_3O_3+NaO)$, $lS = 3ClNa, SO_3 + NaO, 2S, 4C_4H_3O_3$. Indessen bilden ı hierbei Nebenprodukte, namentlich solche, welche wefel enthalten, und diese machen es unmöglich, den orschwefel zur Gewinnung reiner wasserfreier Essigre anzuwenden. Schüttet man das trockne essigsaure ron allmählich in den Chlorschwefel ein, so bildet sich serdem noch eine geringe Menge einer mit Wasser ıt mischbaren Flüssigkeit, die leichter flüchtig als sser ist und darin untersinkt, und deren Natur der Verf. gen der zu geringen Quantität, welche er erhielt, bis ıt noch nicht auszumitteln vermochte. Der Verf. verhte durch trockne Destillation des essigsauren Queckeroxyduls bei möglichst niedriger Temperatur wassere Essigsäure zu gewinnen. Allein, um die Zersetzung zuleiten, ist eine Temperatur von 250° bis 300° C. nöthig l dann wird bei dieser Zersetzung nicht wasserfreie igsäure, sondern ein Gemisch von Essigsäurehydrat Aceton und einer sauerstoffreichern Substanz, die aber ıt Ameisensäure ist, gebildet.

Bei Einwirkung des Chlorschwefels auf wasserfreies zoësaures Natron bildet sich zuerst Benzoylchlorid en Chlornatrium, schwefelsaurem Natron und Schwefel ıäss der Formel:

$$2(C_{14}H_5O_3+NaO)+3ClS = 2S, SO_3+NaO,$$
$$ClNa, 2\left(C_{14}H_5\begin{Bmatrix}O_2\\Cl\end{Bmatrix}\right)$$

Hat man aber einen Ueberschuss von benzoësaurem Natron angewendet, und erhitzt man die Mischung so lange bei 150° C., bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist, so enthält die Mischung wasserfreie Benzoësäure. Diese Zersetzung ist durch folgende Formel ausdrückbar:

$$C_{14}H_5\begin{cases}O_2\\Cl\end{cases}, C_{14}H_5O_3 + NaO = 2C_{14}H_5O_3, ClNa.$$

Die wasserfreie Benzoësäure lässt sich nach dieser Methode sehr leicht rein darstellen. Der Verf. schreibt vor, die Masse durch Wasser, dem etwas kohlensaures Natron beigefügt ist, auszuziehen, sie dann mit Wasser zu waschen und auszupressen. Man macht sie dann im Wasserbade flüssig, fügt Alkohol von der Temperatur von 50° C. hinzu, bis, abgesehen von dem vorhandenen Schwefel, die Auflösung vollkommen geschehen ist. Dann filtrirt man und lässt das Filtrat kalt stehen. Die wasserfreie Benzoësäure krystallisirt dann heraus. Aus der davon geschiedenen Flüssigkeit können durch Vermischen der Lösung mit etwas kochendem Wasser und nochmaliges Erkalten noch mehr dieser Krystalle erhalten werden, die ganz rein sind. Die zuerst gewonnenen Krystalle enthalten noch etwas Schwefel, von dem sie dadurch befreit werden können, dass man sie im Wasserbade schmilzt, und von den leicht zu Boden sinkenden Krystallen des Schwefels abgiesst. Sollte die Substanz noch etwas gelb erscheinen, so kann man sie nochmals auf dieselbe Weise in Auflösung bringen, der warmen Lösung etwas frisch geglühte, mit Säuren ausgelaugte Thierkohle hinzufügen und nun filtriren. Die nun anschiessenden Krystalle sind vollkommen farblos.

Bei Gelegenheit der Untersuchung des Rückstandes, welcher namentlich bei Einwirkung des Chlorschwefels auf essigsaures Natron nach vollendeter Destillation bleibt, beobachtete der Verf., dass aus der heissen alkoholischen Lösung neben rhombenoktaëdrischem Schwefel lange feine nadelförmige Krystalle entstanden. Er fand jedoch, dass diese Krystalle auch Schwefel sind, die sich erzeugen lassen, wenn man aus Schwefelleber frisch gefällten

chwefel mit Alkohol kocht und die Lösung heiss filtrirt. ewöhnliche Schwefelblumen, so wie vor längerer Zeit ăcipitirter Schwefel gaben diese nadelförmigen Krysle nicht.

---

# LXV.

# Notiz über die Gerbsäuren.

Von

Prof. **Rochleder**
in Prag.

(A. d. Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. XVIII.)

Die Untersuchung der sogenannten Gerbsäuren hat on seit mehreren Jahren einen Gegenstand der Unterhung ausgemacht, dem ich mich gewidmet habe. Die alysen dieser Substanzen mit Material, dargestellt zu schiedenen Zeiten, haben so übereinstimmende Zahlen geben, dass ich über die Richtigkeit der gefundenen centischen Zusammensetzung ruhig sein zu können ube. Um über ihre Constitution ins Klare zu kommen, rde das Verhalten derselben zu Säuren zu Hülfe genmen, wodurch einige der Gerbsäuren in zwei Prokte gespaltet werden, andere nicht. Schwierigkeiten ncher Art stellen sich der Untersuchung dieser Processe den Weg und es war wünschenswerth, eine andere altungsweise dieser Substanzen ausfindig zu machen. e Einwirkung der Alkalien schien in dieser Beziehung s Studiums werth. Bei Gegenwart von Luft entstehen och sogleich bei der Einwirkung der Alkalien Oxydansprodukte, die eine Untersuchung der eigentlichen altungsprodukte ganz unmöglich machen. Anders verlt es sich, wenn man bei Ausschluss des Sauerstoffes Alkalien auf die Gerbsäuren einwirken lässt. Das rythydrat ist den übrigen Alkalien vorzuziehen, da der ryt leicht ganz wegzuschaffen und genau zu bestimmen

ist. Zu der Behandlung mit Baryt bedienen wir uns eines ganz einfachen Apparates, der es gestattet, bei Ausschluss der Luft zu arbeiten. (In einem Gefässe wird Wasserstoffgas entwickelt, dieses Gas tritt gewaschen in den Kolben, worin die Gerbsäure in concentrirter Lösung befindlich ist. Wenn der Kolben ganz mit Wasserstoff gefüllt ist, welches sich in einem schwachen, gleichmässigen Strom fortentwickelt, wird durch einen Trichter die Barytlösung zugegossen. Der Trichter hat einen langen Schnabel, der bis auf den Boden des Kochgefässes reicht, und ist oben mit einem eingeschliffenen Glasstabe zu verschliessen. Füllt man bei eingestecktem Glasstabe den Trichter mit Barytlösung und lüftet dann etwas den Glasstab, so fliesst die Barytlösung hinab zur Gerbsäure, ohne Luftblasen mit ins Gefäss zu führen. Eine dritte Röhre, die in eine tubulirte Vorlage führt, macht es möglich, das abdestillirte Wasser zu untersuchen; durch den Tubulus ist ein, in eine offene Spitze ausgezogenes Rohr eingesetzt, damit Wasserdämpfe und Wasserstoffgas entweichen können. Man kann den Strom von Wasserstoffgas leicht gleichförmig erhalten, wenn man die Säure auf einen Trichter giesst, der mit einem Glasstabe verschliessbar ist, der aber einen kleinen Canal eingeschliffen hat, durch den sehr langsam Säure auf das Zink nachfliessen kann.) Hat man lange genug den Baryt einwirken lassen, so ersetzt man das Wasserstoffgas durch Kohlensäure, bis aller Baryt in kohlensauren und doppeltkohlensauren Baryt übergeführt ist, oder man zersetzt durch verdünnte Schwefelsäure statt durch Kohlensäure die barythaltige Lösung, je nach Umständen. Auf diese Weise erhält man die Spaltungsprodukte ohne störende Nebenprodukte, die durch die Action des Sauerstoffes unter anderen Verhältnissen sich bilden. Wenn ich meine Arbeit über *Aesculus Hippocastanum* und Herr Kawalier seine Untersuchung über *Pinus sylvestris* und *Thuja occidentalis* auch in dieser Richtung vollständig gemacht haben werden, werde ich sie der k. Akademie allsogleich vorzulegen die Ehre haben. Die Methode, die Gerbstoffe und gerbstoffähnlichen Körper mit *schwefligsaurem* Ammoniumoxyd zu behandeln, welche

Knop mit so schönem Erfolg bei der Galläpfelsäure angewendet hat, lässt keine allgemeine Anwendung zu, da die Mehrzahl dieser Säuren amorphe Produkte liefert, die nicht nur sehr schwierig, sondern oft gar nicht von einander exact zu trennen sind. —

---

# LXVI.

# Untersuchungen über den Milchzucker.

Von

**Adolf Lieben.**

(A. d. Sitzungsber. d. K. K. Akad. d. W. zu Wien. XVIII. 180.)

Die vorliegende Abhandlung enthält die Resultate einiger Untersuchungen über den Milchzucker, welche ich auf die Aufforderung meines verehrten Lehrers, Professor Schrötter, in dessen Laboratorium ausgeführt habe. Dieselben beziehen sich vornehmlich auf die Veränderungen, welche der Milchzucker durch Einwirkung der Wärme erleidet, und haben dahin geführt, Einsicht in die hier obwaltenden Processe zu gewinnen, die bis jetzt angenommene Formel des Milchzuckers durch eine andere zu ersetzen und eine vollständigere Analogie zwischen dem Milch- und dem Rohrzucker herzustellen.

Eine Analyse der Asche des im Handel vorkommenden Milchzuekers, so wie einige Beobachtungen über Auflösungen von Milchzucker, welche theils mit, theils ohne Luftzutritt längere Zeit aufbewahrt worden sind, füge ich als vielleicht nicht uninteressante Beiträge hinzu.

Die vorhandenen Angaben über den Milchzucker rücksichtlich seines Verhaltens in der Wärme stehen unter einander vielfach im Widerspruche; es wird genügen, die verbreitetsten derselben hier anzuführen. Man findet z. B. „Wenn man Milchzucker auf 130° erhitzt, so schmilzt er und verwandelt sich in wasserfreien Milchzucker (welchem

Einige die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$, Andere die Formel $C_{24}H_{19}O_{19}$ beilegen); stärker erhitzt, färbt er sich gelb und verwandelt sich zuletzt bei 150° in eine braune extractartige Masse, deren Zusammensetzung in Schlossberger's organischer Chemie $C_{12}H_7O_7$ angegeben ist." In anderen Büchern findet man, dass Milchzucker bei 120° sich in $C_{24}H_{22}O_{22}$, beim Erhitzen auf 150° unter Schmelzen in $C_{24}H_{19}O_{19}$ verwandelt, welchen beiden Körpern die Eigenschaft beigelegt wird, mit Wasser wieder vollständig in Milchzucker überzugehen. Anderwärts wieder ist angegeben, dass Milchzucker bei mässiger Erhitzung sich in $C_{12}H_{10}O_{10}$, bei raschem Erhitzen in $C_{24}H_{19}O_{19}$ verwandelt.

Ehe ich nun zur Darlegung meiner eigenen Untersuchungen schreite, muss ich noch der Apparate erwähnen, welche ich bei denselben benutzte. Ich überzeugte mich bald, dass die Temperatur in dem gewöhnlichen Luftbade sehr ungleichmässig ist und zog daher vor, mich eines von Prof. Schrötter construirten Oelbades zu bedienen, wo das Gefäss mit der zu erhitzenden Substanz sich in einem Raume befindet, der unten und rings an den Seiten von erhitztem Oel umgeben, oben durch eine massive Metallplatte geschlossen ist, welche durch Schraubenklemmen angezogen werden kann. Eine enge Röhre, welche den Deckel durchsetzt, stellt die Verbindung des innern Raumes mit der äussern Luft her. Ein in die Deckplatte gebohrtes Loch gestattet, das Thermometer in den innern Raum einzusenken, dessen Temperatur um etwa 10° niedriger ist, als die gleichzeitige des umgebenden Oeles. Auch innerhalb dieses Apparates herrscht noch keine gleichförmige Temperatur und mehr als einmal begegnete es mir, dass ich bei gleicher Angabe des Thermometers, etwa bei 175°, in zwei Versuchen einmal eine geschmolzene, das zweite Mal eine ungeschmolzene Substanz erhielt, eine Erscheinung, die nur dadurch erklärt werden kann, dass die Thermometerkugel relativ zum erhitzten Milchzucker verschiedene Lagen in beiden Versuchen einnahm. Häufig erhielt ich zugleich bei einem und demselben Versuche geschmolzene Substanz, in derselben Weise, dass *die unten* und zunächst der Wand des Tiegels befindlichen

Theile zusammengeschmolzen waren, die obern und mehr innen gelegenen ein braunes Pulver darstellten. Dies geschah auch, wenn der erhitzte Milchzucker nur eine dünne Schichte von etwa 4 Millim. bildete. Offenbar ist die Temperatur in verschiedenen Schichten des Oelbades verschieden und man muss durch Versuche diejenige Lage der Thermometerkugel gegen die Substanz ausmitteln, wo die Angaben des Thermometers als annähernd richtig anzunehmen sind. Lässt man z. B. das Thermometer in das erhitzte Gefäss bis nahe über den Milchzucker eintauchen, so zeigt es stets eine niedrigere Temperatur an, als der erhitzten Masse zukommt, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man seine Kugel vorher durch Eintauchen in eine Milchzuckerlösung mit einer dünnen Schicht überzieht und dann den Apparat längere Zeit bei 170—180° erhitzt. Beim Oeffnen desselben findet man den Ueberzug der Thermometerkugel gebräunt, doch der äussern Beschaffenheit nach unverändert, während die nahe darunter liegende im Tiegel befindliche Substanz eine braune geschmolzene Masse darstellt.

Schon aus dem Gesagten erhellt, dass die vorgefundenen Beobachtungen den Schmelzpunkt des Milchzuckers viel zu niedrig angeben, und ich musste daher denselben zum Gegenstande einer neuen Untersuchung machen.

Die Kugel eines Kapeller'schen Quecksilberthermometers, dessen oberer Raum Wasserstoffgas enthielt, wurde nach Pohl's Vorgang durch Eintauchen in eine Milchzuckerlösung mit einer sehr dünnen Zuckerschicht überzogen, das Thermometer in eine weite, unten zugeschmolzene Glasröhre eingesenkt und diese erhitzt. Der Milchzucker färbte sich erst bräunlich und schmolz dann. Als Mittel aus zahlreichen Beobachtungen ergab sich der Schmelzpunkt des Milchzuckers bei 203,5°. Ich muss jedoch hier einiger Schwierigkeiten erwähnen, welche bei dieser Bestimmung auftraten und den Grad des Vertrauens beurtheilen lassen, den sie verdient. Der Milchzucker-Ueberzug schmilzt nämlich nicht an allen Stellen in demselben Augenblicke, sondern die unten gelegenen schmelzen früher als die obern. Diese Differenz trat um so auffal-

lender hervor, als ich anfangs ein mit einem etwa 3 Centimer langen Cylinder statt der Kugel versehenes Thermometer anwandte; sie wird ferner um so grösser, je näher das Thermometer an den Boden der erwähnten Glasröhre hinabreicht. Bei den zuerst mit dem Cylinderthermometer angestellten Versuchen, wo das Ende des Thermometers etwa 3 Centim. vom Boden abstand, betrug diese Differenz zwischen dem Schmelzen des Milchzucker-Ueberzuges an dem untern und obern Ende des Cylinders nicht weniger als 20—25°. Später bediente ich mich eines mit einer Kugel versehenen Thermometers und lies die Distanz zwischen der Kugel und dem Boden der Glasröhre etwa 10 Centim. betragen. Doch selbst dann noch schmolz der Milchzucker am untersten Theile der Kugel um einige Grade früher als am obern. Ich werde im Folgenden noch einmal auf die Bestimmung des Schmelzpunktes zurückkommen, namentlich die bedeutende Abweichung der ältern Angaben von den meinigen zu erklären suchen und gehe zunächst zu den Veränderungen über, die der Milchzucker durch successives Erhitzen erleidet.

Bei 100° getrockneter Milchzucker*) wurde auf 120 bis 140° erhitzt; es zeigte sich im Mittel ein Gewichtsverlust von 5 p. C.; die Substanz war weiss, ungeschmolzen und hatte überhaupt ihr Aussehen gar nicht verändert. In Wasser gelöst, ging sie wieder in gewöhnlichen Milchzucker über. Die Elementaranalyse**) gab folgende Werthe:

0,4018 Grm. Substanz lieferten 0,63 Kohlensäure und 0,2417 Wasser.

Dies giebt für die Zusammensetzung dieses Körpers:

---

*) Der angewendete Milchzucker war durch wiederholtes Umkrystallisiren aus dem käuflichen dargestellt worden. Er war rein weiss, gab mit Wasser eine klare, farblose Lösung und hinterliess beim Verbrennen nur Spuren von Asche.

**) Diese so wie alle folgenden Elementar-Analysen wurden mit Sauerstoffgas ausgeführt, welches über die in einem Platinschiffchen befindliche Substanz geleitet wurde. Nur auf einer Seite des Platinschiffchens war das Verbrennungsrohr mit Kupferoxyd gefüllt.

| | | In 100 Th. | |
|---|---|---|---|
| | | Berechn. | Gefund. |
| 12 Aeq. Kohlenstoff | 72 | 42,1 | 41,87 |
| 11 „ Wasserstoff | 11 | 6,43 | 6,53 |
| 11 „ Sauerstoff | 88 | 51,47 | 51,6 |
| 1 Aeq. wasserfr. Milchzucker | 171 | 100,00 | 100,00 |

Der krystallisirte Michzucker $C_{12}H_{12}O_{12}$ verwandelt sich also in $C_{12}H_{11}O_{11}$, welcher Verwandlung auch der Gewichtsverlust von 5 p. C., der nur aus Wasser besteht, entspricht. Die Bildung dieses Körpers beginnt schon bei 110° und findet dann bis 150° innerhalb dieser Grenzen Statt. Man muss daher beim Trocknen des Milchzuckers, wenn man ihn nur von Feuchtigkeit befreien will, sehr vorsichtig zu Werke gehen, um kein chemisch gebundenes Wasser auszutreiben; am bequemsten ist es, ihn im luftleeren Raume über Schwefelsäure zu trocknen.

Bei 150—165° fängt der Milchzucker an, bei nur unerheblichem Gewichtsverluste sich gelb zu färben, indem sich wohl schon Spuren des folgenden Produktes bilden, und endlich erhält man bei 175° unter Entwickelung eines eigenthümlichen Geruches einen braunen, noch immer ungeschmolzenen Körper, während die Gewichtsabnahme gegen die bei 110° getrocknete Substanz etwa 13 p. C. beträgt. Die bei dieser Temperatur eingetretene Zersetzung geht sehr langsam vor sich und ist nicht scharf begrenzt, indem man nicht ein einzelnes Individuum, sondern meist ein Gemenge von drei Körpern erhält. Das Hauptprodukt ist eine braune, in Wasser lösliche Substanz, welche sich nicht mehr in Milchzucker verwandelt, sondern eine braunrothe, geschmacklose Auflösung giebt; man erhält sie bei ihrer Darstellung durch Erhitzen des Milchzuckers auf 170 bis 180° niemals rein, sondern stets mit etwas von dem vorher bei 110 — 150° entstandenen wasserfreien Milchzucker und endlich mit einer in Wasser unlöslichen Substanz verunreinigt. Das Mengenverhältniss, in welchem diese drei Stoffe zu einander stehen, ist wechselnd, ja es gelingt, je nachdem man kürzer oder länger, bei niedrigerer oder höherer Temperatur gearbeitet hat, die Gegenwart bald des unlöslichen Körpers, bald des wasserfreien

Milchzuckers ganz zu vermeiden. Einige Male beobachtete ich an der gewöhnlich geschmacklosen, braunen Lösung einen sehr bitteren Geschmack, wie er die Karamelbildung beim Rohrzucker zu begleiten pflegt.

Was hier von dem ungeschmolzenen, durch Erhitzen auf 175° erhaltenen Körper gesagt wurde, gilt ganz in gleicher Weise auch von dem geschmolzenen. Der Gewichtsverlust bei der Entstehung beider ist gleich. Auch der geschmolzene zeigt sich meist als das Gemenge dreier Körper, nämlich des wasserfreien Milchzuckers $C_{12}H_{11}O_{11}$, eines unlöslichen und eines mit brauner Farbe in Wasser löslichen Körpers, der sich nicht mehr in Milchzucker verwandelt. Diese Thatsache, so wie der Umstand, dass die Reactionen des mit braunrother Farbe in Wasser löslichen Körpers vollkommen dieselben sind, gleichviel ob er aus der geschmolzenen oder ungeschmolzenen bei 175° erhitzten Masse stammt, lassen auf die Identität dieser beiden Stoffe schliessen, zwischen welchen dann kein anderer Unterschied bestände, als dass der eine in Pulverform erscheint, während der andere durch Einwirkung einer etwas höhern Temperatur bereits geschmolzen ist. Es ist also nicht eigentlich der Milchzucker, der schmilzt, sondern ein daraus abgeleiteter Körper, das erste Zersetzungsprodukt desselben, das mit dem Karamel die grösste Aehnlichkeit hat. Wir müssen uns etwas näher mit diesem Körper, seiner Darstellung, Zusammensetzung und seinen Eigenschaften beschäftigen.

Die braune, geschmolzene Masse, die durch mehrstündiges Erhitzen des Milchzuckers bei 180° erhalten wurde, wird gepulvert, durch Kochen mit Weingeist, wobei sie die Consistenz eines Syrups annimmt, von anhängendem Zucker befreit, im Wasser gelöst, von dem unlöslichen Körper, der meist nur in geringer Menge vorhanden ist, durch Filtration getrennt und kann nun durch Eindampfen der wässrigen Lösung rein erhalten werden. Die so gewonnene Substanz stellt eine dunkelbraune, glänzende, spröde Masse dar, ganz ähnlich dem Karamel, giebt aber ein lichteres braunes Pulver als dieser. Sie wurde bei 110° getrocknet und der Elementar-Analyse unterworfen,

wobei sehr geringe Mengen Asche, welche im Mittel zu 0,0007 Grm. bestimmt wurden, im Platinschiffchen zurückblieben.

I. 0,4252 Grm. Substanz gaben 0,6913 Kohlensäure, 0,2422 Wasser und 0,0007 Asche.

II. 0,4733 Grm. Substanz gaben 0,769 Kohlensäure, 0,2616 Wasser und 0,0007 Asche.

III. 0,486 Grm. von einer andern Partie Substanz gaben 0,788 Kohlensäure, 0,2748 Wasser und 0,0007 Asche.

Diese Daten entsprechen der Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$. Zieht man das Gewicht der Asche jedesmal von dem Gewichte der verbrannten Substanz ab, so berechnet man:

| | | In 100 Theilen. | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Berechnet. | Gefunden. | | |
| | | | I. | II. | III. |
| 12 Aeq. | Kohlenstoff | 72 | 44,44 | 44,41 | 44,38 | 44,28 |
| 10 „ | Wasserstoff | 10 | 6,17 | 6,34 | 7,15 | 6,29 |
| 10 „ | Sauerstoff | 80 | 49,39 | 49,25 | 49,47 | 49,43 |
| 1 Aeq. | Laktokaramel | 162 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Ich nenne diesen Körper *Laktokaramel*, da er beim Milchzucker genau dieselbe Rolle wie der Karamel beim Rohrzucker spielt*).

*) Auch der ungeschmolzene bei 175° erhitzte Milchzucker (nur mit etwas geschmolzener Substanz verunreinigt) wurde, nachdem der Zucker und die unlösliche Substanz entfernt worden war, der Verbrennung unterworfen. Das Aussehen und die Reactionen waren vollkommen dieselben, wie die des aus der geschmolzenen Masse dargestellten Laktokaramels.

I. 0,3488 Grm. Substanz lieferten 0,553 Kohlensäure und 0,19 Wasser.

II. 0,5391 Grm. Substanz lieferten 0,8571 Kohlensäure und 0,2966 Wasser.

Dies entspricht in 100 Theilen:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 43,24 | 43,36 |
| Wasserstoff | 6,05 | 6,11 |
| Sauerstoff | 50,71 | 50,53 |
| | 100,00 | 100,00 |

Diese Analysen geben etwa 1 p. C. weniger, als die Formel des Laktokaramels verlangt. Anderseits ist aber eine Verschiedenheit

Der Laktokaramel ist sehr leicht in Wasser löslich; ein Zusatz von Alkohol bringt sogleich eine weisse Trübung hervor, beim längern Stehen scheidet sich jedoch ein dunkelbrauner, gummiartiger Niederschlag aus, während die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar wird und nur von etwas gelöstem Laktokaramel gelblich gefärbt ist. Seine wässrige Lösung reducirt mit Schwefelsäure versetztes chromsaures Kali sehr rasch, giebt mit Barytwasser keinen Niederschlag, wodurch er sich wesentlich vom Karamel des Rohrzuckers unterscheidet, mit ammoniakalisch essigsaurem Bleioxyd einen kaffeebraunen Niederschlag, der in Wasser und Weingeist unlöslich ist, in jeder Säure sich aber sogleich auflöst. Man erhält diese Bleioxydverbindung stets mit etwas kohlensaurem Bleioxyd verunreinigt. Dieser Umstand, so wie der fernere, dass Bleioxyd sich mit einem und demselben indifferenten Stoffe meist in mehreren Verhältnissen verbindet, liess das Bleisalz zur Aequivalentbestimmung wenig geeignet erscheinen. Es war mir daher sehr wünschenswerth, den Laktokaramel an eine andere Basis zu binden, welche dem Bleioxyd vorzuziehen wäre, und dies erreichte ich vollkommen, indem es mir gelang, eine Verbindung desselben mit Kupferoxyd herzustellen. Die gewöhnlichen Methoden, wie etwa essigsaures Kupferoxyd mit Ammoniak und der betreffenden Substanz zu versetzen, führten hier nicht zum Ziele. Ich schlug daher einen andern Weg ein, der darin besteht, dass ich ein Kupfersalz*) unter Vermeidung jeder Erhitzung mit einem bedeutenden Ueberschusse von concentrirter Kali- oder Natronlauge zusammenbrachte, die erhaltene dunkelbraune Auflösung durch Asbest filtrirte

---

der beiden karamelartigen Substanzen in der geschmolzenen und in der ungeschmolzenen bei 175° erhitzten Masse bei sonst gleichen Eigenschaften, zu unwahrscheinlich, als dass man sie auf diese Abweichung hin begründen könnte.

*) Ich verwendete Kupferchlorid, weil das entstandene Chlornatrium in wässrigem Weingeist löslich ist, während die schwefelsauren Alkalien sich durch Auswaschen mit weingeistigem Wasser kaum entfernen lassen.

und mit einer Lösung von Laktokaramel versetzte. Ich erhielt einen bräunlich grünen Niederschlag, welcher mit weingeistigem Wasser ausgewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet wurde. Er ist in Wasser sehr schwer löslich; wenn man ihn jedoch durch anhaltendes Kochen mit einer bedeutenden Wassermenge in Lösung gebracht hat, so lässt sich dieselbe eindampfen ohne etwas auszuscheiden. Durch Alkohol wird die Kupferoxydverbindung aus der durch Eindampfen erhaltenen dunkelbraunen Auflösung als grüner flockiger Niederschlag herausgefällt, welcher sich dann mit Leichtigkeit in Wasser auflöst.

Die frühere Schwerlöslichkeit war also wohl nur die Folge anderer Cohäsionsverhältnisse. Der unter der Luftpumpe getrocknete Niederschlag gab ein olivengrünes, hygroskopisches Pulver.

0,5518 Grm. Kupferverbindung gaben 0,6931 Kohlensäure, 0,2576 Wasser und 0,0986 Kupferoxyd.

Dem entspricht:

| | | | In 100 Th. | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Berechn. | Gefund. |
| 12 Aeq. | Kohlenstoff | 72 | 34,17 | 34,26 |
| 11 „ | Wasserstoff | 11 | 5,22 | 5,19 |
| 11 „ | Sauerstoff | 88 | 41,77 | 42,68 |
| 1 „ | Kupferoxyd | 39,7 | 18,84 | 17,87 |
| 1 Aeq. | Kupferverbindung | 210,7 | 100,00 | 100,00 |

Durch Erhitzen bei 100° verlor dieses Salz ohne merkliche äussere Veränderung 3,55 p. C. Wasser, was ungefähr einem Aequivalent entspricht; erhitzt man es auf 150°, so entweichen 7,85 p. C., d. i. zwei Aequivalente Wasser, wobei die Farbe des Pulvers jedoch etwas dunkler wird und mehr ins Braune spielt. Noch höher erhitzt wird es ganz schwarz. Die bei 150° getrocknete Substanz, deren Zusammensetzung also der Formel

$$CuO, C_{12}H_9O_9$$

entsprechen muss, wurde der Verbrennung unterworfen.

0,3418 Grm. lieferten 0,4604 Kohlensäure, 0,1443 Wasser und 0,0676 Kupferoxyd.

Dem entspricht:

| | | | In 100 Th. | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Berechn. | Gefund. |
| 12 Aeq. | Kohlenstoff | 72 | 37,36 | 36,74 |
| 9 „ | Wasserstoff | 9 | 4,67 | 4,69 |
| 9 „ | Sauerstoff | 72 | 37,37 | 38,79 |
| 1 „ | Kupferoxyd | 39,7 | 20,6 | 19,78 |
| 1 Aeq. | bei 150° getrocknetes Salz | 192,7 | 100,00 | 100,00 |

Wenn man die Bleioxydverbindung des Laktokaramels mit essigsaurem Kupferoxyd behandelt, so erhält man das Kupferoxydsalz im Niederschlage, während sich essigsaures Bleioxyd in Lösung befindet.

Auf diesem, so wie auf dem früher angegebenen Wege lässt sich auch eine Verbindung des gewöhnlichen Karamels mit Kupferoxyd herstellen, die ich jedoch nicht näher untersucht habe.

Werfen wir einen Blick auf die bisher gewonnenen Resultate, so stellt sich uns als unmittelbare Folge derselben dar, dass der gewöhnlich sogenannte wasserfreie Milchzucker $C_{24}H_{19}O_{19}$ gar nicht existirt, somit die Formel des Milchzuckers nicht $C_{24}H_{19}O_{19},5HO$, sondern $C_{11}H_{11}O_{11}HO$ geschrieben werden muss. Der Körper $C_{12}H_{11}O_{11}$, der durch Einwirkung der Wärme entsteht und mit Wasser wieder in Milchzucker übergeht, ist auch in den Verbindungen desselben mit Alkalien und Erden enthalten, wie Brendecke*) schon vor langer Zeit dargethan hat. Aus diesen Verbindungen kann der Milchzucker unverändert wieder erhalten werden, und es ist also gar kein Grund vorhanden, den Körper $C_{12}H_{11}O_{11}$ nicht als wasserfreien Milchzucker zu betrachten. Was die älteren Angaben rücksichtlich des wasserfreien Milchzuckers $C_{24}H_{19}O_{19}$, oder wie ihn Andere schreiben, $C_{12}H_{10}O_{10}$ betrifft, so stützen sich dieselben auf Versuche von Berzelius**), wo er gewogene Mengen von Milchzucker und Bleioxyd mit etwas Wasser zu einem Teig knetet und den Gewichtsverlust beim Erhitzen auf 100° im luftleeren Raume bestimmt. Er betrachtete das auf diese Weise ausge-

*) Archiv. d. Pharm. 2. Reihe, 27. Bogen, S. 88.

**) *Ann. de Chim.* 95. Bogen, S. 67.

triebene Wasser als solches, das nur im krystallisirten Milchzucker vorhanden ist, jedoch nicht wesentlich zur Constitution desselben gehört, und indem er die Quantität Wasser abzog, gelangte er zu seinem wasserfreien Milchzucker $C_5H_4O_4$, dessen Zusammensetzung ungefähr $C_{24}H_{19}O_{19}$ entspricht. Berzelius beobachtete ferner, dass beim Erhitzen des Milchzuckers Wasser entweicht, ohne dass eine Färbung eintritt und setzt die Identität des so entstehenden Produktes mit seinem wasserfreien Milchzucker voraus. Es ist mir jedoch nicht bekannt, dass Berzelius oder irgend ein anderer Forscher den Körper $C_{24}H_{19}O_{19}$ wirklich dargestellt und der Analyse unterworfen habe; eben so wenig finde ich in dem betreffenden Aufsatze erwähnt, ob aus dem Gemenge von Milchzucker und Bleioxyd, das zur Bestimmung des Krystallwassers gedient hatte, wieder unveränderter Milchzucker erhalten werden kann. Ich halte es vielmehr für sehr wahrscheinlich, dass bei dem Erhitzen mit Bleioxyd bereits eine Zersetzung eingetreten ist und sich wahrscheinlich Laktokaramel gebildet hat.

Ich bestimmte den Schmelzpunkt des Milchzuckers auch noch auf eine andere als die früher angegebene Weise, welche sich mehr den sonst üblichen Methoden nähert, indem ich nämlich einen Platintiegel mit geringen Mengen Milchzucker auf einem Drahtdreiecke in eine eiserne Schale stellte und diese erhitzte. Ich rührte die Masse beständig mit dem Thermometer um, dessen Kugel übrigens wegen der geringen Dicke der Schicht nicht einmal zur Hälfte in den Milchzucker eingetaucht war. Als das Thermometer 150° anzeigte, schmolzen die untersten Theile am Boden des Tiegels; sie wurden durch das beständige Umrühren mit den ungeschmolzenen Theilen gemengt und man erhielt so nach etwa halbstündigem Erhitzen einen wenig gefärbten dicken Teig, der aus wasserfreiem Milchzucker und geringen Mengen Laktokaramel bestand. Es ist wohl kein Zweifel, dass die unterste, unmittelbar am Boden liegende Schicht eine viel höhere Temperatur erreicht, sich dadurch in Laktokaramel verwandelt und schmilzt, während die darüber liegenden

Schichten des Milchzuckers, so wie die das Thermometer umgebende Luft, eine weit geringere Temperatur haben und die niedrigere Anzeige des Thermometers bedingen. Milchzucker, der bereits einige Zeit einer Temperatur von 180° im Oelbade ausgesetzt gewesen war, ohne zu schmelzen, schmolz, auf diese Weise behandelt, wie der gewöhnliche Milchzucker bei 150°.

Nach den Erfahrungen über die Ungleichförmigkeit der Temperatur im Oelbade und bei der frühern Schmelzpunktbestimmung, wo in beiden Fällen weit mehr für die Herstellung der Gleichmässigkeit gesorgt war, als bei den zuletzt angewendeten Verfahren, kann eine solche Abweichung von den früheren Zahlen eben nicht überraschen. Ich glaube daher das Resultat dieser Bestimmung neben dem der vorhergegangenen gar nicht berücksichtigen zu müssen und lege ihm nur insofern einen Werth bei, als dadurch die älteren Angaben, die den Schmelzpunkt des Milchzuckers theils bei 150°, theils bei 130° ansetzen, einigermassen erklärt werden. Indem man die geringe Färbung vernachlässigte und für die Beimengung eines erst später entstehenden Zersetzungsproduktes hielt, anderseits aber durch Auflösen in Wasser wieder Milchzucker darstellen konnte, erklärte man die durch Erhitzen bei 150° erhaltene geschmolzene Masse ohne weitere Untersuchung für identisch mit dem von Berzelius angegebenen wasserfreien Milchzucker, $C_{24}H_{19}O_{19}$.

Zwischen raschem und langsamem Erhitzen des Milchzuckers konnte ich rücksichtlich der Veränderungen, die er dabei erleidet, keinen wesentlichen Unterschied beobachten (ein Irrthum, der in vielen Büchern verbreitet ist); ich fand jederzeit die Wirkung dem Grade und der Dauer der Temperatur entsprechend. Ich überzeugte mich hiervon, indem ich das erwähnte Oelbad zuerst leer auf etwa 170° erhitzte, dann öffnete, und nachdem ich den Tiegel mit Milchzucker eingeführt, rasch wieder zuschloss und weiter erhitzte. Die Temperatur sank um etwa 20°, erreichte jedoch sehr rasch wieder die frühere Höhe. Ich fand darnach den Milchzucker ungeschmolzen und nur je nach

der Dauer des Versuchs mehr oder minder vollständig in Laktokaramel verwandelt.

Stellen wir nun die Formeln des Milchzuckers und seiner Derivate neben die entsprechenden des Rohrzuckers, so finden wir eine überraschende Uebereinstimmung:

| | |
|---|---|
| $C_{12}H_{11}O_{11}$<br>Krystallisirter Rohrzucker. | $C_{12}H_{12}O_{12}$<br>Krystallisirter Milchzucker. |
| $C_{12}H_{10}O_{10}$<br>Wasserfreier Rohrzucker, wie er in den Verbindungen mit Basen auftritt. | $C_{12}H_{11}O_{11}$<br>Wasserfreier Milchzucker, wie er in den Verbindungen mit Basen auftritt und durch Einwirkung der Wärme entsteht. |
| $C_{12}H_{9}O_{9}$<br>Karamel. | $C_{12}H_{10}O_{10}$<br>Laktokaramel. |

Man sieht, Milchzucker und die zunächst davon abgeleiteten Körper unterscheiden sich von den entsprechenden des Rohrzuckers nur durch den Mehrgehalt von einem Aequivalent Wasser.

Lässt man eine höhere Temperatur von mehr als 200°, oder auch nur die Temperatur von 175° längere Zeit auf den Milchzucker einwirken, so nimmt die Menge des bereits erwähnten unlöslichen Körpers zu, und der Laktokaramel verschwindet. Auch der Schmelzpunkt wird bei dieser Verwandlung erhöht. Es zeigt sich bald, dass der entstandene unlösliche Körper kein Individuum ist, indem er sich theilweise in Kali auflöst, während ein noch in Salpetersäure löslicher Rückstand bleibt. Beim Auflösen in Salpetersäure scheiden sich rothe Flocken aus, die im Laufe der Operation wieder verschwinden. Durch längere Zeit fortgesetztes Behandeln mit Kali gelingt es jedoch, auch den zweiten unlöslichen Körper in Lösung zu bringen, wobei er sich höchst wahrscheinlich in den ersten zurück verwandelt. Die kalische Lösung ist sehr intensiv rothbraun gefärbt; durch Zusatz von Salzsäure bis zur sauren Reaction lässt sich die gelöste Substanz als Eisenoxydhydrat ähnlichen Niederschlag fällen, der sich leicht absetzt, während die überstehende Flüssigkeit eine nur sehr geringe gelbliche Färbung beibehält. Der Niederschlag wurde nun mit angesäuertem Wasser ausgewaschen und

getrocknet. Der so erhaltene Körper schien, dem äusseren Ansehen nach, der Kohle sehr nahe zu stehen; er zeigte sich in Salzsäure unlöslich, löste sich aber in Wasser in geringer Menge auf und bildete eine lichte braune Lösung, aus der sowohl durch Abdampfen als durch Zusatz von Salzsäure die gelöste Substanz wieder ausgeschieden werden konnte.

Mit Barytwasser gab die Lösung einen braunen, mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali einen braungrünen Niederschlag, der sich von der Kupferoxydverbindung des Laktokaramels nur durch seine dunklere Farbe unterscheidet, vielleicht durch Erhitzen aus dieser entsteht. Die Zusammensetzung der unlöslichen Substanz habe ich bis jetzt nicht ermittelt.

Bei einer in Wasser unlöslichen Substanz, die aus dem Rohrzucker durch Erhitzen bei 240° erhalten worden war, zeigte der Versuch ganz ähnlich einen in Kali löslichen Theil und einen in Salpetersäure löslichen Rückstand.

---

Ehe ich schliesse, muss ich noch die Resultate der am Eingange erwähnten Untersuchungen über die Asche des käuflichen Milchzuckers, so wie über Lösungen desselben, welche lange Zeit aufbewahrt worden waren, mittheilen.

Im Handel vorkommender Milchzucker wurde verkohlt und die Kohle in einer Muffel verbrannt. Die hygroskopische Feuchtigkeit ist unbedeutend und übt daher auf das Resultat keinen Einfluss aus. Der Gehalt an Asche wurde 0,05 p. C. gefunden. Der in Wasser lösliche Theil derselben betrug 34,65 p. C. Sie enthielt: Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kali, Spuren von Natron, Chlor, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Kieselsäure. Cruikshank*) giebt an, dass er aus einer Unze Milchzucker einen Gran aus phosphorsaurem Kalk bestehende Asche erhalten habe; dem entspricht 0,21 p. C. Bouillon-Lagrange und

*) L. Gmelin's Handb. d. theoret. Chemie. 3. Aufl. Bd. II, S. 750.

Vogel*) erhielten aus der gleichen Quantität Milchzucker $2^1/_4$ Gran Asche, welche sie aus phosphorsaurem, schwefelsaurem und kohlensaurem Kalk zusammengesetzt fanden; daraus folgt für den Gehalt an Asche 0,47 p. C. Die Abweichungen zwischen den hier angeführten Analysen sind vielleicht darin begründet, dass die zur Verbrennung angewandten Milchzuckersorten verschiedenen Ursprungs waren. Wenn man die Analyse der Milchasche mit meiner Analyse der Asche des Milchzuckers vergleicht, so findet man beinahe dieselben Bestandtheile in beiden. Auch in der Asche des Milchzuckers scheint der phosphorsaure Kalk, welcher in der Milchasche den Hauptbestandtheil bildet, in überwiegender Menge vorhanden zu sein, hingegen ist in ersterer die Gegenwart der Schwefelsäure auffallend, welche bisher in der Asche der Milch nicht angenommen ward, denn die schwefelsauren Salze, die man beim Einäschern der Milch erhält, wurden stets aus dem Schwefelgehalt des Caseïns abgeleitet. Fernere Untersuchungen müssen entscheiden, ob diese Schwefelsäure aus der Milch stammt oder ob sie als Verunreinigung zu betrachten ist, die bei der Darstellung des Milchzuckers im Grossen hinzukommt.

Eine in der Wärme gesättigte Lösung von Milchzucker, welche beim Erkalten an der Luft langsam Krystalle ausscheidet, wurde in einer zugeschmolzenen Glasröhre, somit bei Abschluss der Luft, aufbewahrt. Es zeigte sich, dass der Inhalt einer solchen Röhre auch nach Verlauf von zehn Monaten noch nichts ausgeschieden hatte, sondern eine klare Lösung bildete, die erst beim Oeffnen Krystalle von Milchzucker fallen liess. Heftiges Schütteln der zugeschmolzenen Röhre äusserte gar keinen Einfluss. Dagegen wurden bei einigen Versuchen Milchzuckerkrystalle abgelagert, nachdem die Röhre einem raschen Temperaturwechsel von etwa $-10^0$ auf $+18^0$ ausgesetzt worden war. Die in der Weise aufbewahrten Milchzuckerlösungen, gleichviel ob sie Krystalle abgeschieden oder sich unver-

*) L. Gmelin's Handb. d. theoret. Chemie. 3. Aufl. Bd. II, S. 750.

ändert erhalten hatten, erwiesen sich bei angestellter Untersuchung als chemisch ganz unverändert.

Um die schon vor langer Zeit gemachte Beobachtung, dass Milchzucker in wässriger Lösung längere Zeit aufbewahrt, sich in Traubenzucher verwandle, zu prüfen, wurden zwei concentrirte Milchzuckerlösungen, die eine in einer zugeschmolzenen Glasröhre, die andere in einem offenen Gefässe neben einander in einen Schrank gestellt. Nach Verlauf eines Jahres zeigte der Inhalt der zugeschmolzenen Röhre sich als eine ganz unveränderte Milchzuckerlösung, während die im offenen Gefässe aufbewahrte Flüssigkeit, welche von Schimmelpilzen reichlich durchwuchert war, sauer reagirte und der Hauptmasse nach aus Traubenzucker bestand. Es ist klar, dass der Zutritt oder Abschluss der Luft hier das Unterscheidende ist, und dass die stets in der Luft enthaltenen Keime zur Bildung der Schimmelpilze und Verwandlung des Milchzuckers in Traubenzucker Veranlassung geben.

---

# LXVII.
# Ueber den Milchzucker.

Von

**Dubrunfaut.**

*(Compt. rend. t. XLII, 1856. (N. 5.) p. 228.)*

In einer frühern Abhandlung*) hat der Verf. gezeigt, dass eine wässrige Auflösung von Krümelzucker (*glucose mamelonée*) bei derselben Temperatur zwei verschiedene Rotationsvermögen hat. Das eine, grössere, beobachtet man im Augenblicke, wo die Lösung in der Kälte vollendet ist, das andere zeigt sich einige Stunden nachher. Der Verf. giebt a. a. O. das Rotationsvermögen des Krümel-

*) Dies. Journ. XLII, p. 425.

zuckers doppelt so gross an, als das des durch Auflösung modificirten Zuckers und bezeichnet diese zwei Zustände als *etats monorotatoire et birotatoire.*

Das doppelte Drehungsvermögen kann noch besser beobachtet werden an einer Auflösung des Krümelzuckers in Methylalkohol, die concentrirt, lange das doppelte Rotationsvermögen behält.

Diese Thatsache stand bisher vereinzelt da, denn die von Pasteur am Krümelzucker-Kochsalz gemachte Beobachtung ist kein zweites Beispiel, sondern nur eine Folge der ersten Thatsache.

Dagegen fand der Verf. am Milchzucker ein zweites solches Beispiel. Der Milchzucker besitzt nämlich im Momente seiner Auflösung sein grösstes Rotationsvermögen, nach dieser Zeit ein geringeres. Die Veränderung der Rotation erfordert eine Zeit, welche variirt je nach der Dichtigkeit und Temperatur der Auflösung. Sie geht sehr langsam bei 0°, augenblicklich bei 100° vor sich. Das Rotationsvermögen ist im Moment seiner Auflösung $^8/_5$ Mal grösser, als bei demselben Zucker, wenn er einige Zeit in Lösung war.

Durch Umkrystallisiren gereinigter Milchzucker löst sich in Wasser unter Erhöhung der Temperatur. Eine bei 10° durch längeren Contact von Wasser mit überschüssigem Zucker erhaltene Lösung hat ein spec. Gewicht = 1055 und enthält 0,1455 ihres Gewichts an Zucker. Eine solche gesättigte Lösung setzt beim Verdunsten an trockner Luft bei 10° nicht früher Krystalle ab, als bis sie 1063 spec. Gewicht hat. In diesem Zustande enthält die Lösung 0,2164 ihres Gewichts an verändertem Milchzucker. Dieser ist in der That $^3/_2$ Mal löslicher in Wasser, als der krystallisirte Milchzucker.

Der Milchzucker ist wenig hygroskopisch. Bei 10°, in einer Atmosphäre, in welcher das Haarhygrometer 50° zeigt, dann bei 100° getrocknet, verliert er nur 0,01 seines Gewichts. Bei 150° in trockner Luft getrocknet, verliert er weitere 0,05 seines Gewichts, ohne die geringste Veränderung zu erleiden, welche erst zwischen 150 und 160° eintritt.

Milchzucker bei 100° getrocknet und mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt, gab in 4 Versuchen:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 39,70 |
| Wasser | 60,07 |

Das bei 100° abgegebene Wasser ist nicht als zu seiner Constitution gehörig zu betrachten. Der Verlust von 0,05 zwischen 100° und 150° führt aber auch zu einer andern Formel, als die von Berzelius aufgestellte, diese $C_{24}H_{24}O_{24}$ war auf einen beobachteten Verlust von 0,075 gestützt.

Der Verf folgert aus seinen Resultaten, die mit den Versuchen Städeler's und Krause's übereinstimmen, für den bei 150° getrockneten Milchzucker die Formel

$$C_{12}H_{11}O_{11},$$

also für den bei 100° getrockneten

$$C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Die von Berzelius für den wasserfreien Zucker aus seiner Bleiverbindung gefolgerte Formel:

$$C_{12}H_9O_9$$

erfordert daher eine neue Prüfung, denn es ist schwierig eine constante Verbindung damit zu erhalten.

Der Milchzucker verbindet sich in Auflösung mit den Basen und tritt bei niederer Temperatur unverändert in dieselbe ein. Er verbindet sich mit 3 Aeq. Kali oder Natron und 1 Aeq. Kalk. Die Kalkverbindung ist löslich, aus der Lösung fällt eine wenig lösliche basische Verbindung nieder, wenn dieselbe in der Kälte mit viel Kalihydrat behandelt wird, wie dies auch mit dem Fruchtzucker der Fall ist.

Wird Milchzucker mit einigen Procenten Schwefelsäure auf 100° erhitzt, so steigert sich sein Rotationsvermögen und er wird gleichzeitig theilweise in gährungsfähigen Zucker verwandelt. Das Maximum der Bildung dieses Zuckers coïncidirt mit einer Steigerung des Rotationsvermögens von $^{13}/_{10}$ des ursprünglichen. Man erhält dann 0,37 Alkohol vom Gewicht des angewendeten Milchzuckers, und in dem entstandenen Weine ist eine active, die Polarisationsebene nach rechts ablenkende Substanz, welche

nicht gährungsfähig und nicht mehr Milchzucker ist. Bei stärkerer Einwirkung der Schwefelsäure wird der Zucker weiter verändert, ohne dass sich seine Rotation ändert.

Der durch Säuren gährungsfähig gemachte Zucker konnte weder in krümligen Massen, noch krystallisirt erhalten werden. Er gab durch Einwirkung von Salpetersäure Schleimsäure und unterscheidet sich durch diese zwei Eigenschaften von dem Traubenzucker. Hinsichtlich seiner Rotation steht er zwischen den mono- und den birotatorischen Zuckern. Dieser Zucker scheint dem von Berthelot*) in der Melitose entdeckten gährungsfähigen Zucker ähnlich zu sein.

Der Milchzucker giebt mit Hefe, den Bedingungen der alkoholischen Gährung unterworfen, Kohlensäure, dagegen keinen Alkohol. Dabei ändert sich sein Rotationsvermögen und die Dichte seiner Auflösung nicht. Die Kohlensäure scheint daher nur ein Produkt der Hefe zu sein.

Die Glucosen auf 100° mit überschüssigem Alkali erhitzt, sättigen $1^1/_2$ Aeq. Base. Ganz so verhält sich der Milchzucker. Auf diese Erscheinung hat der Verf. eine saccharimetrische Probe gegründet, welche einige Aehnlichkeit mit Trommers Probe hat.

Verfolgt man mit dem Polarisationsapparat die Veränderungen, welche der Milchzucker durch Salpetersäure erleidet, bei seiner Umwandlung in Schleimsäure, so findet man, dass er bei der ersten Einwirkung, wie durch Schwefelsäure, eine Erhöhung seiner Rotation um $^{13}/_{10}$ nach rechts erleidet. Nach dieser Zeit dreht sich die Polarisationsebene nach 0, wo sie einige Zeit stehen bleibt. Darauf dreht sie sich wieder nach rechts, und zwar um $^1/_4$ der ursprünglichen Rotation des Milchzuckers, endlich wird sie bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure wieder 0 und kehrt nicht wieder zurück.

Bemerkenswerth ist, dass die Erzeugung der Schleimsäure mit dem Eintreten der Reaction, welche durch die erste Drehung von rechts nach links angezeigt wird, gleich-

*) Dies. Journ. Bd. LXVII. p. 230.

zeitig ist; gerade als fände diese Reaction auf eine Substanz statt, welche nach rechts dreht. Die Bildung von Oxalsäure, welche gegen Ende des Versuchs erst eintritt, fällt mit der Periode zusammen, welche durch die zweite Bewegung der Polarisationsebene von rechts nach links angezeigt wird, was zu beweisen scheint, dass sich mit der Oxalsäure frühzeitig die Elemente einer activen Substanz bilden, welche nach rechts dreht, aber verschieden von der ersten sein muss, indem die Zeit ihrer Erzeugung und ihre Destruction eine andere ist.

Die dem Gummi und dem Milchzucker gemeinsame Eigenschaft, durch Behandlung mit Salpetersäure Schleimsäure zu geben, veranlasste den Verf., das Verhalten des Gummis zu Salpetersäure, ebenso wie dies beim Milchzucker geschah, genauer zu untersuchen.

Die Rotation des Senegalgummi nach links wird bei Behandlung desselben mit Säuren umgekehrt, wie dies schon Biot gezeigt hat. Unter dem oxydirenden Einfluss der Salpetersäure wird diese Rotation nach rechts endlich Null, in dem Masse als sich Schleimsäure bildet, und man beobachtet nun abermals eine Rotation nach links, die als Maximum das ursprüngliche Drehungsvermögen des Gummis erreicht. In diesem Zeitpunkte beginnt die Reaction der Oxalsäure, wobei gleichzeitig die Polarisationsebene gegen Null zurückkehrt, ohne den Nullpunkt unter den gewöhnlichen Umständen, unter welchen man Schleimsäure und Oxalsäure bereitet, völlig zu erreichen. In der Mutterlauge ist dann eine active, nach links drehende Substanz vorhanden. Die Schleimsäure scheint sich also auch hier, wie beim Milchzucker, neben einer nach rechts drehenden Substanz zu bilden.

Nach diesen Thatsachen ist nicht zu zweifeln, dass die Schleimsäure nicht das Endprodukt der Reaction von Salpetersäure auf eine und dieselbe Substanz ist, welche sich vorübergehend beim Gummi und dem Milchzucker bildet. Es ist mithin zweckmässig, die optischen Eigenschaften dazu zu benutzen, die einzelnen Phasen in den Uebergängen der sich umwandelnden Substanzen dadurch

zu erkennen, sowie die Umwandlungsprodukte möglicherweise dadurch zu isoliren.

---

# LXVIII.
# Ueber den Milchzucker.

Von

**Pasteur.**

*(Compt. rend. t. XLII, 1856. (No. 7.) p. 347.)*

Aus einem Briefe von Pasteur an Biot entnehmen wir folgenden Auszug.

Gleichzeitig mit Dubrunfaut beschäftigte auch ich mich mit dem Milchzucker, und erhielt dabei ebenfalls das Resultat, dass sich der mit Säuren behandelte Milchzucker nicht in Glucose oder in Krümelzucker umwandelt, sondern dass dabei eine neue Zuckerart entsteht, welche ich mit dem Namen Lactose bezeichnen will. Den Milchzucker nenne ich Lactin.

Vogel, der sich noch nach der Entdeckung Kirchhoffs, Stärke in Zucker umzuwandeln, mit der Umwandlung des Milchzuckers durch verdünnte kochende Schwefelsäure beschäftigte, erhielt bekanntlich einen krystallisirbaren Zucker, der gährungsfähig war und den er für identisch mit dem Krümelzucker des Stärkemehls hielt.

Die Lactose hat jedoch ganz andere Eigenschaften. Sie krystallisirt viel leichter als die Glucose, bildet aber ebenfalls warzenförmige Massen. Unter der Loupe erkennt man, dass diese aus einzelnen kleinen klaren Prismen mit schief aufgesetzter Endfläche gebildet sind. Oefter erscheinen sie in sechsseitigen Blättchen, die gewöhnlich an den Kanten abgerundet und in der Mitte etwas dicker sind und Aehnlichkeit in der Form mit kleinen Linsen haben.

Die in demselben System krystallisirende Glucose bildet ebenfalls rhombische, sechsseitige Tafeln, die sich unter Winkeln von 120° schneiden; sie sind aber nie lin-

senförmig, in der Mitte nicht dicker als am Rande, auch weniger hart und zerbrechlicher.

Reine, krystallisirte Lactose giebt beim Behandeln mit Salpetersäure ungefähr zweimal so viel Schleimsäure, als unter gleichen Umständen der Milchzucker giebt. Durch diese Reaction können sehr kleine Mengen Lactose entdeckt werden.

Die Lactose wirkt ebenso auffallend auf das polarisirte Licht, wie dies Dubrunfaut für die Glucose gefunden hat. Sie hat nämlich unmittelbar nach ihrer Auflösung ein sehr bedeutendes Drehungsvermögen, das bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach abnimmt und nach einigen Stunden auf einem gewissen Grade stehen bleibt. Das Rotationsvermögen der in reinem Wasser gelösten Lactose wurde wie folgt gefunden:

1,2845 Grm. reiner, bei 100° getrockneter Lactose wurde bei 6° in 61,056 Grm. Wasser gelöst. Die Dichte der Lösung war bei 8° 1,008. Die Länge der Röhre 500 Millimeter. Die Ablenkung 8,64°. Es ist folglich für eine Schicht von 100 Millim. $[\alpha]j = 83{,}22°$ Drehung nach Rechts. Die Lactose besitzt daher ein viel grösseres Rotationsvermögen, als die Glucose in derselben Richtung.

Die Ablenkung von 8,64° wurde 24 Stunden nach der Auflösung und an den folgenden Tagen bestimmt. Die in demselben Rohre sogleich nach der Auflösung beobachtete Ablenkung war 14,5°, was für 100 Millimeter Flüssigkeitsschicht $[\alpha]j = 139{,}66°$ Drehung nach Rechts ergiebt. Ich bin der Ansicht, dass sich diese verschiedenen Ablenkungen vielleicht aus verschiedenen Mengen gebundener Wärme im gelösten und im krystallisirten Körper erklären lassen.

Die Lactose giebt mit dem Kochsalze keine Verbindung.

Lässt man die Gährung der Lactose in einem Apparate vor sich gehen, in welchem man die Menge der entwickelten Kohlensäure bestimmen kann, um daraus die noch unzerstörte Zuckermenge der Lösung berechnen zu können, und untersucht von Zeit zu Zeit das Rotationsvermögen der alkoholischen Flüssigkeit, so findet man, dass dieses dem

noch vorhandenen unzersetzten Zucker genau entspricht. Die Lactose wird daher durch die Gährung nicht gespaltet.

Die Thatsache, dass sich der Milchzucker durch Säuren in einen neuen Zucker, verschieden von der Glucose, umbildet, ist eine wohl zu berücksichtigende bei physiologischen Arbeiten, bei welchen man gar oft die Lactose mit der Glucose verwechselt hat. Es fragt sich z. B., ob der Harn von Diabetikern neben Glucose nicht auch verschiedene Quantitäten Lactose enthält. Ich beschäftige mich gegenwärtig mit dieser und ähnlichen Fragen.

Noch möchte ich darauf aufmerksam machen, dass die Angabe von Schabus, die Krystallform der Glucose sei ein Rhomboëder, insofern unrichtig ist, als Schabus die Verbindung der Glucose mit Kochsalz gemessen hat und diese für reine Glucose hielt, wie die von ihm angeführten Messungen zeigen. Aber selbst bei Bestimmung der Krystallform der Kochsalzverbindung hat sich Schabus geirrt, es ist diese nicht ein Rhomboëder, sondern gehört in das gerade rhombische System. Nur kommt es hier wie bei dem schwefelsauren Kali und anderen Salzen, bei deren Prismen der Winkel nahe 120° beträgt, vor, dass die Krystalle Gruppirungen von Krystalltheilen unter Winkeln von 60°, 90°, 120° sind. Es ist dies im Nörrenberg'schen Apparate im polarisirten Lichte sehr deutlich sichtbar.

Es ist von Wichtigkeit, diese Behauptung von Schabus zu widerlegen, da, wäre sie richtig, alsdann die Kochsalzverbindung der Glucose das einzige Beispiel einer activen Substanz in einem Systeme mit einer Axe sein würde. Wir kennen daher bis jetzt noch keine auf das polarisirte Licht activ wirkende Substanz, welche nicht zugleich dem Systeme mit 2 optischen Axen angehört.

## Nachschrift.

### *Ueber den Gebrauch des Wortes Glucose.*

Von Biot.

*(Compt. rend. 1856. t. XLII. (No. 7.) pag. 351.)*

Das Wort Glucose, ursprünglich für den Stärkezucker allein gebraucht, wird gegenwärtig viel zu allgemein angewendet.

Persoz und ich haben schon früher gezeigt, dass durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärke sehr verschiedene Produkte entstehen können. Andere Chemiker haben seitdem ebenfalls gährungsfähige, unter einander verschiedene Zuckerarten entdeckt.

So wurde z. B. für verschiedene Zuckerarten folgendes Rotationsvermögen gefunden:

| | Rotationsvermögen für den gelben Strahl, bei einer Flüssigkeitsschicht von 100mm, [α] j. |
|---|---|
| Stärkezucker alt. Fabriken, durch längere Behandlung von Stärke mit Schwefelsäure erhalten: | 51,13 von Links nach Rechts. |
| Eine von Peligot mit derselben Säure dargestellte Probe: | 61,54 „ „ „ „ |
| Eine von Jacquelin mittelst $^2/_{1000}$ Oxalsäure dargestellte Probe: | 100,57 „ „ „ „ |

Für so verschiedene Produkte kann unmöglich derselbe Name gebraucht werden. Noch unrichtiger ist es, mit Glucose alle in fester Form darstellbaren Zuckerarten zu bezeichnen. Gleiche Bezeichnung fordert eine völlige Uebereinstimmung der Substanzen in chemischen, physikalischen und krystallographischen Eigenschaften.

---

## LXIX.

## Das flüchtige Oel von *Ptychotis Ajowan.*

Diese in Rajputana wachsende Umbellifere trägt nach R. Haines (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. VIII. p.* 289) eine in Gestalt und Ansehen dem *Conium macul.* sehr ähnelnde Frucht, welche kurz, seitlich eingedrückt ist und den kräftigen angenehmen Geruch des Thymians hat. Das Verfahren, ihr flüchtiges Oel zu gewinnen, ist den Eingebornen im Staat Judore und der benachbarten Bezirke wohl bekannt, denn ihre Aerzte brauchen das Oel unter dem Namen *Ajwa Ke tel* (Ajwa-Oel) als Carminativ. In den Bazars von Bombay kauft man es in Gestalt einer dunkel bernsteingelben, etwas klebrigen, mit Harz oder dergleichen beladenen Flüssigkeit von reinem Thymiangeruch.

Bei der Destillation mit Wasser erhält man daraus ungefähr ein gutes $^1/_4$ seines Volums von einem klaren hellgelben Oel. Der Rückstand ist dunkel orangegelb, klebrig, fast geruchlos, selbst in siedendem Alkohol nur spärlich löslich, aber mehr in Aether. Das in Alkohol gelöste schied sich wieder mit den Eigenschaften des Oels aus und schien demnach kein Harz zu enthalten.

Mit Kali giebt das Oel eine lösliche Seife. Bei trockner Destillation bildet sich nur wenig Kohle, eine flüchtige Flüssigkeit und Gase mit dem stechenden Geruch nach Acroleïn.

Mit salpetersaurem Quecksilberoxyd in Lösung erwärmt wird das Oel nicht fest, sondern nur etwas mehr klebrig und färbt sich dunkler. Es scheint daher ein Gemenge eines flüchtigen Oels mit einem trocknenden, wahrscheinlich eine Verfälschung mit Mohnöl.

Das für sich rectificirte flüchtige Oel begann bei 176,5° C. zu sieden, bei 185,5° ging ungefähr $^1/_3$ über und dann stieg der Kochpunkt schnell bis 232°. Ein wenig dunkelgefärbter Rückstand blieb in der Retorte.

Durch wiederholte Fractionirung liess sich das Destillat in zwei Theile scheiden, einer von 178°, der andere von 226—232° C. Siedepunkt; ersterer betrug $^2/_3$, letzterer $^1/_3$ der Masse.

Der flüchtigere Theil war farblos, stark lichtbrechend und roch eigenthümlich süsslich, räucherig, entfernt an Kümmel erinnernd, aber gar nicht nach Thymian. Ueber Chlorcalcium bewahrt und wieder destillirt blieb der Kochpunkt derselbe; über Natronhydrat destillirt erniedrigte sich der Siedepunkt zu dem constanten von 175° C. Das spec. Gew. war = 0,845 bei 26,6° C.

Die Analyse lieferte die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}$

| | | | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|
| C | 90,20 | 89,54 | | 89,55 |
| H | 10,57 | 10,76 | 10,68 | 10,45 |

und ist demnach isomer oder identisch mit Cymol.

Der Antheil von 226—232° Siedepunkt blieb nach wiederholten Destillationen gelblich, roch wie das ursprüngliche Oel, aber stärker und krystallisirte erst, wenn ein

Stück Stearopten des Oels in dasselbe geworfen wurde. Die fast farblosen rhomboïdalen Tafeln schwammen in einer dunkelgelben Flüssigkeit und wurden durch Pressen zwischen Löschpapier rein erhalten. Sie zeigten sich identisch mit den in Bombays Bazars erkauften *Ajwa Ka phul*, d. h. Ajowablumen, rochen stark nach Thymian und hatten einen stechenden Geschmack. In Wasser lösen sie sich nicht, dagegen leicht in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen. Sie schmelzen bei 52,7° C., fangen bei 226° C. an zu sieden und gehen bei 230,5° C. vollständig über. Das Destillat ist farblos und bleibt in verschlossenen Gefässen wochenlang flüssig, bis man ein kleines Stearoptenbruchstück hineinwirft. Das spec. Gew. ist 0,939 bei +25,5° C.

Schwefelsäure verbindet sich mit der Substanz zu einer farblosen oder röthlichen krystallinischen Masse, die sich in Wasser löst und mit Baryt ein lösliches Salz giebt. Salpetersäure verwandelt sie schnell in ein gelbes klebriges Harz.

Wirft man einen Krystall in Königswasser, so färbt sich dieses sogleich grün, dann braun und es bildet sich ein Harz.

Mit Natronhydrat oder starker Kalilauge verbindet es sich nicht und giebt damit erhitzt kein Ammoniak.

Die Analyse gab folgende Zusammensetzung in 100 Theilen.

| | | | | Berechnet. | |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 79,72 | 79,45 | | 80,00 | Formel $C_{20}H_{14}O_2$ |
| H | 9,56 | 9,53 | 9,56 | 9,33 | |
| O | 10,72 | 10,02 | | 10,67 | |

Demnach scheint dieses Stearopten identisch mit dem Stearopten des Thymianöls, welches Lallemand untersucht hat (s. dieses Journal LX, 431), nur unterscheidet es sich von diesem durch den höheren Schmelzpunkt, durch die Reaction gegen Königswasser und durch die Eigenschaft mit Alkalien sich nicht zu verbinden.

# LXX.
# Ueber oxaminsaure Salze.

Von

**P. J. Engström.**

*(Oefvers. af Akad. Förhandl. 1855. No. 6. p. 305.)*

(Im Auszug.)

*Oxaminsaures Kali* bildet sich auch, wenn man das Doppelsalz von oxalsaurem Kali und Ammoniak einer höheren Temperatur aussetzt. Die Krystalle bleiben bis 225° C. weiss und fest, bei 230° fangen sie an zusammenzubacken und werden weich; erhält man sie bei dieser Temperatur unter beständigem Umrühren und zeitweiligem Ersatz des verjagten Ammoniaks so lange, bis sie wieder fest werden, so löst sich der Rückstand leicht und fast vollständig in Wasser mit schwach brauner Farbe. In der Lösung bringt Chlorbaryum einen in kochendem Wasser völlig löslichen Niederschlag hervor, während ein Theil Barytsalz unlöslich bleibt, wenn nicht alle Oxalsäure in Oxaminsäure verwandelt ist. Bei Verarbeitung grösserer Mengen oxalsauren Doppelsalzes tritt dies in der Regel ein und man kann dann am bequemsten zur Reindarstellung des oxaminsauren Kalis den eben angedeuteten Weg einschlagen. Aus dem oxaminsauren Baryt erhält man durch genaue Zersetzung mit $\dot{K}\ddot{S}$ reines Kalisalz.

Das Kalisalz scheidet sich aus concentrirten Lösungen in langen seidenglänzenden Nadeln aus, die sehr leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol löslich sind. Das ausgepresste Salz verliert über Schwefelsäure nichts an Gewicht, bei 100° C. 12,34 p. C. und bei 200° nichts weiter; es hinterlässt das lufttrockne Salz 30,38 p. C. Kali und besteht demnach aus $\dot{K}C_4H_2NO_5 + 2\dot{H}$, in 100 Th.:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| Kali | 30,48 | 30,38 |
| Wasser | 12,40 | 12,34 |

*Oxaminsaures Natron*, aus dem Barytsalz vermittelst $\dot{N}a\ddot{S}$ dargestellt, schiesst in Gruppen vierseitiger mikroskopischer Nadeln an, die leicht verwittern und selbst in der Mutterlauge schon solches Ansehen haben. Das zwischen Papier ausgepresste Salz verlor bei 100° C. 7,52 p. C. und nach dem Glühen enthielt es 26,31 p. C. Natron. Wenn aber das Natronsalz aus heisser Lösung anschiesst, enthält es nur 2,38—2,33 p. C. Wasser, und auch über Schwefelsäure verliert es Wasser bis auf 1,9 p. C. Dagegen kann es andererseits mehr als 7 p. C. Krystallwasser aufnehmen, wenn man es bei gewöhnlicher Temperatur durch freiwillige Verdunstung der Lösung sich ausscheiden lässt. Die so gebildeten zusammengewachsenen Krystalle enthalten 10,75—10,88 p. C. Wasser.

Es giebt demnach zwei Natronsalze, eines: $\dot{N}aC_4H_2NO_5 + \dot{H}$, welches beim Verwittern $^1/_2$ Atom Wasser zurückhält, und ein anderes: $2.(\dot{N}aC_4H_2NO_5) + 3\dot{H}$; beide bestehen in 100 Th. aus:

| | Berechn. | Gef. | | Berechn. | Gef. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 At. Natron | 25,94 | 26,31 | 2 At. $\dot{N}a$ | | |
| 1 „ Wasser | 7,49 | 7,34 7,44 | 3 „ $\dot{H}$ | 10,83 | 10,75 10,88 |

*Oxaminsaures Ammoniumoxyd*, wie das vorige Salz dargestellt, krystallisirt aus warmer Lösung in vierseitigen, sternförmig gruppirten Prismen, die sehr leicht löslich sind, wie die beiden vorgenannten Salze. In der Kälte setzt die Mutterlauge kleine Körner ab, die aber aufgelöst und in der Wärme krystallisiren gelassen, wieder in Prismen übergehen. Diese sind, wie schon Balard angeführt hat, wasserfrei, verlieren aber über 100° Ammoniak, geben ein weisses Sublimat und hinterlassen ein sehr leicht lösliches, manchmal etwas gelblich gefärbtes unzersetztes Salz.

Lässt man eine Lösung des Ammoniaksalzes in niedriger Temperatur krystallisiren, so scheidet sich ein körniges Salz, $\dot{N}H_4C_4H_2NO_5 + 3\dot{H}$, aus, welches keine Neigung zum Effloresciren und 20,63—20,11 p. C. $\dot{H}$ (berechnet 20,27 p. C.) enthält. Ausserdem scheint es ein Salz mit 2 Atom. Krystallwasser zu geben, welches efflorescirt und 15,41 p. C. (berechnet 14,51 p. C.) Wasser enthält.

*Oxaminsaure Baryterde* aus der nach Balards Vorschrift dargestellten, mit Ammoniak neutralisirten und durch Chlorbaryum gefällten Lösung von Oxaminsäure gewonnen, krystallisirt in vierseitigen Prismen mit rechtwinkligem Durchgang, ist luftbeständig und verliert bei 210° C. 15,2 p. C. Wasser (a). Auf die beim Kalisalz erwähnte Art erhält man ein gelbgefärbtes Barytsalz, welches vermittelst Blutkohle völlig farblos gemacht werden kann, und eben so wie das nach Balards Methode gewonnene zusammengesetzt ist (b). Die Analysen ergaben für beide folgende Zahlen:

| | Berechnet. | | Gefunden. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | (a) | | (b) | | | |
| Ba | 41,66 | — | 41,693 | 42,587 | — | — | — |
| H | 14,70 | 15,20 | — | — | — | 14,69 | 15,8 |
| N | 7,63 | — | — | — | 7,24 | — | — |

entsprechend der Formel $\dot{B}aC_4H_2NO_5 + 3\dot{H}$.

Das wasserfreie Salz bedarf 537 Theile Wasser von 13° C. und 25,6 Th. von 100° C. zu seiner Lösung.

Bei Gelegenheit wurde versucht, wie weit $\dot{B}a\ddot{C}$ in kochender Lösung von $N\dot{H}_4\ddot{C}$ löslich sei, aber Schwefelsäure verursacht im Filtrat keine Trübung.

*Oxaminsaure Kalkerde*, durch Sättigung von Balards Oxaminsäure mit Kalkhydrat in sehr gelinder Wärme mit Wasser digerirt, scheidet sich beim Verdunsten der sehr verdünnten Lösung in kleinen mikroskopischen quadratischen Prismen aus, die sehr schwer löslich sind. Um eine bei dieser Darstellungsweise durch zu starke Wärme oder zu grossen Kalküberschuss leicht mögliche Zersetzung von Oxaminsäure zu umgehen, ist es besser, neutrales oxaminsaures Ammoniak durch Chlorcalcium zu fällen.

Das Salz ist luftbeständig, verliert bei 100° C. 24,47 p. C., bei 200° nur noch weitere 0,74 p. C. und enthält 19,38 p. C. Kalk, besteht demnach aus $\dot{C}aC_4NH_2O_5 + 4\dot{H}$, in 100 Th.

| | Berechnet. | Gefunden. | |
|---|---|---|---|
| Ca | 19,44 | 19,38 | — |
| H | 25,00 | — | 25,21 |

Das aus dem oben erwähnten Kalisalz durch Fällung mit Chlorcalcium bereitete Kalksalz hatte dieselben Eigenschaften und Zusammensetzung wie das eben angeführte.

Ein Theil wasserfreies Kalksalz braucht 638 Th. Wasser von 13° C. und 24,6 Th. kochendes zu seiner Lösung.

*Oxaminsaure Magnesia*, durch Zersetzung aequivalenter Mengen des Barytsalzes und $\dot{M}g\ddot{S}$ erhalten, scheidet sich beim Verdampfen der Lösung in kleinen Körnern äusserst feiner zusammengruppirter Nadeln aus. Das Salz enthält 15,88 p. C. $\dot{M}g$ und verlor im trocknen Luftstrom 3,5 p. C. und bei 100° 20,74—21,21 p. C., entsprechend der Formel $\dot{M}g\ C_4H_2NO_5 + 3\dot{H}$, welche verlangt

| | | Gefunden. | |
|---|---|---|---|
| $\dot{M}g$ | 15,91 | 15,88 | |
| $\dot{H}$ | 21,22 | 20,74 | 21,21 |

Das wasserfreie Salz bedarf 54,7 Th. Wasser von 14° C. und 4,98 Th. kochendes zu seiner Lösung.

---

# LXXI.

## Ueber Salicylverbindungen.

Die zweibasige Natur der Salicylsäure, welche nach den letzten Untersuchungen Piria's fast ausser Zweifel gestellt scheint, hat H. Limpricht (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVIII, 256) an den Amidverbindungen derselben geprüft. Da die zweibasigen Säuren dreierlei Amide zu bilden pflegen, deren eines, das neutrale, nach dem Typus $N_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2,\\H_2\end{matrix}\right.$ das saure nach dem Typus $\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$ und das Imid nach dem Typus $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$ zusammengesetzt ist, so war zu untersuchen, ob nicht die Salicylsäure wenigstens zwei amidähnliche Verbindungen liefere. Bisher war nur ein Amid

derselben bekannt und galt als das neutrale der als einbasige betrachteten Säure, welche demnach die Formel $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$ bekam und also das Amid $N\left\{\begin{matrix}C_{14}H_5O_4\\H\\H\end{matrix}\right.$. Wenn aber die Salicylsäure zweibasig ist, so ist dieses Amid nicht neutral, sondern die Aminsäure des Salicyls, $C_{14}H_4O_2$, denn die Säure bekommt dann die Formel $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ und die Salicylaminsäure ist $= \left.\begin{matrix}NH_2(C_{14}H_4O_2)\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Aus ihr lässt sich, wie der Verfasser nachweist, leicht das Imid des Salicyls darstellen.

Die *Salicylaminsäure*, $C_{14}H_7NO_4$, dargestellt aus Gaultheriaöl mittelst wässrigen Ammoniaks, krystallisirt aus kochendem Weingeist in gelblichen Blättchen, die bei 132° schmelzen und bei dieser Temperatur farblos sublimiren, bei 270° sieden und sich dabei zersetzen, indem Wasser, kohlensaures Ammoniak und Phenyloxydhydrat entweichen. Die Säure reagirt sauer, ist aber sehr schwach, denn sie krystallisirt aus ihrer Lösung in kohlensauren Alkalien oder Ammoniak als solche wieder heraus. Ihre Zusammensetzung nach obiger Formel ist in 100 Th.:

| | Gefunden. | | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|
| C | 61,5 | 61,6 | 61,5 | 61,3 |
| H | 5,4 | 5,6 | 5,6 | 5,1 |
| N | 10,3 | — | — | 10,3 |
| O | — | — | — | 23,3 |

Das *Barytsalz*, erhalten durch Lösung der Säure in Barytwasser, krystallisirt in concentrischen Nadeln, die leicht in Wasser löslich sind. Das *Kali-* und *Natronsalz* scheiden sich aus der syrupsdicken Lösung in strahlig krystallinischen Massen aus, sie werden durch Zersetzen von schwefelsauren Alkalien mit dem Barytsalz erhalten.

Das *Strontiansalz*, $C_{14}H_6SrNO_4$, wie das Barytsalz dargestellt, gleicht diesem vollkommen.

Das *Kalksalz*, $C_{14}H_6CaNO_4$, aus Kalkmilch und der Säure gewonnen, bildet warzenförmige leicht lösliche Krystalle. Aehnlich ist das *Magnesiasalz* darzustellen und be-

schaffen. Die Lösungen der alkalischen Erdsalze der Säure scheinen durch Kohlensäure etwas zersetzt zu werden.

Das *Kupferoxydsalz*, $C_{14}H_6CuNO_4$, ist ein grüner krystallinischer Niederschlag, der durch Zusatz von essigsaurem Kupferoxyd zu einem gelösten salicylaminsauren Salze entsteht.

Das *Silbersalz*, $C_{14}H_6AgNO_4$, fällt in grauweissen amorphen Flocken, die sich in der Siedhitze schwärzen.

Die mit der Salicylaminsäure isomere Anthranilsäure, obwohl sie bei Behandlung mit salpetriger Säure Salicylsäure giebt, ist doch von der Aminsäure verschieden, denn sie zersetzt sich schon weit unter 270° und liefert ein grösstentheils aus Anilin bestehendes Destillat.

*Salicylimid*, $C_{14}H_5NO_2 = N\left\{\begin{matrix}C_{14}H_4O_2\\H\end{matrix}\right.$, ist in dem gelben krystallinischen Pulver enthalten, welches durch Erhitzen der Salicylaminsäure bei 270° zurückbleibt. Man wäscht mit kaltem Alkohol die etwa unzersetzt gebliebene Aminsäure aus und erhält dann ein aus gelben Nadeln bestehendes Pulver, welches in Wasser und wässerigem Ammoniak nicht, in kochendem Weingeist und Aether kaum, dagegen in alkoholischem Ammoniak mit gelber Farbe gelöst wird. Die Lösung wird durch Bleizucker weiss, durch Silbersalz gelb, durch Kupfervitriol schwach grünlich gefällt, durch Eisenchlorid purpurn gefärbt und durch Säuren entfärbt.

Bei 200° schmilzt das Salicylimid noch nicht und besteht in 100 Th. aus:

| | | Berechnet. |
|---|---|---|
| C | 70,3 | 70,6 |
| H | 4,4 | 4,2 |
| N | 11,7 | 11,8 |

*Aethylsalicylaminsäure*, $NH(C_4H_5)(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4O_2\\H\end{matrix}\right.)O_2$, bildet sich, wenn man einen der neutralen Aether, z. B. Methyl-Aethyl-Salicyläther, mit wässerigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren einige Zeit auf 100° erhitzt und die gebildeten Krystalle aus Weingeist umkrystallisirt. Am besten stellt man zu diesem Zweck den neutralen Aether durch Behandlung des methylsalicylsauren Kalis mit Jodäthyl dar.

Die Entstehung der Aethylsalicylaminsäure veranschaulicht die Gleichung

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_4O_2\\(C_4H_5)(C_2H_3)\end{matrix}\right\}O_4 \text{ u. } NH_3 = NH(C_4H_5)\left(\begin{matrix}C_{14}H_4O_2\\H\end{matrix}\right)\Big\}O_2 \text{ u. } C_2H_4O_2.$$

Bei längerer Einwirkung des Ammoniaks auf den neutralen Aether oder die Aethylsalicylaminsäure wird wohl auch das neutrale Amid entstehen.

Die Aethylsalicylaminsäure krystallisirt aus heisser wässeriger Lösung in farblosen feinen Nadeln, aus Weingeist und Aether etwas derber. In kaltem Wasser ist sie schwer, in kochendem ziemlich löslich; reicht das Wasser zur Lösung nicht hin, so schmilzt die Säure zu einem öligen Körper. Trocken schmilzt sie erst bei 110°, verflüchtigt sich aber schon bei niedrigerer Temperatur in dichten stechenden Dämpfen. Sie reagirt schwach sauer, verbindet sich nicht mit Kali, löst sich unzersetzt in Salz-, Salpeter- und concentrirter Schwefelsäure, färbt sich mit Eisenchlorid purpurfarben, mit Kupfervitriol grün und giebt mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung einen Niederschlag.

Sie besteht, bei 70° getrocknet, aus:

| | | | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|
| C | 65,4 | 65,4 | 65,2 | 65,4 |
| H | 6,6 | 6,8 | 6,9 | 6,6 |
| N | 8,5 | 8,5 | — | 8,5 |
| O | — | — | — | 19,5 |

---

## LXXII.

## Ueber das Cymidin.

Die schon früher (s. dies. Journ. LXVI, 341) gegebenen Notizen Barlow's über das Cymidin wollen wir nach einer ausführlichern Mittheilung desselben (Ann. d. Chem. und Pharm. XCVIII, 245) ergänzen.

Wenn man eine weitere Zersetzung des Cymols möglichst vermeiden will, so muss man bei der Bereitung des Nitrocymols sowohl die rauchende Salpetersäure als das

Cymol in einer Kältemischung stark abkühlen. Das mit Wasser und kohlensaurem Natron gewaschene Nitroprodukt ist röthlich braun, schwerer als Wasser und giebt damit destillirt ein auf dem Wasser schwimmendes neutrales Oel, wovon nachher. In einem zur Analyse geeigneten Zustande konnte das Nitrocymol nicht erhalten werden, aber seine Ueberführung in Cymidin lässt die Zusammensetzung $C_{20}H_{13}NO_4$ nicht zweifelhaft erscheinen.

Das *Cymidin* lässt sich nicht leicht aus dem Nitrocymol erhalten. Bei der Behandlung des letztern mit Essig und Eisenfeile erhielt man ein Destillat, wovon ein grosser Theil in Salzsäure unlöslich war. Der in der Säure gelöste Antheil liess bei Zusatz von Natron die Base ausscheiden, die eine grosse Neigung sich zu oxydiren hat und deshalb in Wasserstoff zu destilliren ist. Die Base ist gelb, ohne Geruch, ohne Wirkung auf Lackmus, etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, siedet bei ungefähr 250° und giebt mit Salzsäure, Schwefelsäure und Oxalsäure farblose krystallinische in Wasser lösliche Salze, mit Goldchlorid ein gelbes in Wasser wenig lösliches Doppelsalz. Das chlorwasserstoffsaure Salz färbt Fichtenholz gelb und die Haut roth, giebt aber mit Chlorkalk keine Reaction. Es besteht aus $C_{20}H_{15}NHCl$, enthält in 100 Th. 19,68 HCl (berechnet 19,72). Seine Verbindung mit Platinchlorid $C_{20}H_{15}NHCl + PtCl_2$ ist gelb, wenig in Wasser, mehr in Alkohol, am meisten in Aether löslich und besteht in 100 Th. aus:

| | | Berechnet. |
|---|---|---|
| C | 33,77 | 33,78 |
| H | 4,67 | 4,50 |
| Pt | 27,64 | 27,79 |

Die in Chlorwasserstoffsäure unlösliche, bei der Bereitung des Cymidins zugleich gebildete Flüssigkeit wiederholt destillirt, hatte 175° C. Siedepunkt. Die Zusammensetzung des Cymols, $C_{20}H_{14}$, giebt bei der Behandlung mit Salpetersäure ein Nitroprodukt von geringerem spec. Gew. als Wasser, und die aus der Nitroverbindung dargestellte Base bildete leicht ein Platinsalz von der Zusammensetzung des oben angeführten. Der Verf. nennt dieses

Oel und seine Derivate a-Cymol, a-Nitrocymol und a-Cymidin. Indessen bedarf dieser Gegenstand noch weiterer Untersuchung.

---

# LXXIII.

# Einwirkung des Chlorcyans auf Naphthalidin*).

Nach den Mittheilungen von Cahours und Cloëz ist die Wirkung des Chlorcyans auf Naphthalidin dieselbe wie die auf Anilin, es entsteht eine Base, deren weiteres Verhalten W. H. Pirkin (Annal. d. Chem. u. Pharm. XCVIII, 236) näher untersucht hat.

Das Naphthalamin zu diesen Versuchen wurde aus Nitronaphthalin, Eisen und Essigsäure bereitet und aus der Chlorwasserstoffverbindung mit Kalk abdestillirt. Es wurde in eine Reihe von Glasröhren vertheilt, durch welche mittelst eines Aspirators das Chlorcyangas gezogen wurde, sobald das Naphthalidin geschmolzen worden. Da beim Beginn der Einwirkung die flüssige Masse sich verdickt, so muss fortdauernd erhitzt werden. Nach dem Erkalten wird die schwarze harzähnliche Masse mit Wasser ausgekocht und die Lösung mit Kali oder Ammoniak versetzt, worauf die neue Base, das *Menaphthalamin*, als weisses Pulver sich ausscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man sie in kleinen farblosen Nadeln, die sich an der Luft färben, bei 200° C. zu einem gelblichen Oel schmelzen, bei 260° sich zersetzen, geruchlos sind, von bitterm Geschmack, fast unlöslich in Wasser, wenig in Weingeist und Aether löslich, rothes Lackmus bläuen und aus $C_{42}H_{17}N_3$ bestehen, in 100 Th. aus:

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| C | 80,89 | 81,0 |
| H | 5,55 | 5,4 |

Demnach entstand die Base so: $2.C_{20}H_9N + C_2NCl = C_{42}H_{17}N_3HCl$.

*) Vergl. d. Journ. LXVIII, 152.

Das Menaphthalamin bildet nur schwierig krystallisirbare Salze, die alle nur schwer in Wasser löslich sind, neutral reagiren und durch Säuren und Salzlösungen ausgeschieden werden. Kali und Ammoniak scheiden daraus die Base als weisses Pulver ab.

Die *chlorwasserstoffsaure* Verbindung, $C_{42}H_{17}N_3HCl$, ist sehr löslich in Weingeist und Aether, röthet sich an feuchter Luft und zersetzt sich beim Erhitzen in salzsaures Naphthalidin und einen schwarzen Rückstand.

Das *schwefelsaure* Salz ist farblos amorph, mässig in Weingeist und Aether löslich.

Das *salpetersaure* Salz scheidet sich in kleinen Prismen aus, die in Weingeist und Aether löslich sind.

Das *phosphorsaure* Salz ist weiss krystallinisch und sehr löslich in Weingeist und Aether.

Das *zweifach oxalsaure* Salz krystallisirt in Büscheln weisser Nadeln, welche schwer in Wasser, mässig löslich in Weingeist und Aether sind.

*Brom-* und *jodwasserstoffsaures* Menaphthalamin sind krystallinisch und leicht löslich in Weingeist.

*Menaphthalamin-Platinchlorid* scheidet sich in kleinen gelben Schuppen aus, wenn mit einer warmen alkoholischen Lösung der salzsauren Base eine alkoholische Platinchloridlösung vermischt wird; in wässerigen Lösungen schlägt es sich sogleich amorph nieder und wird bald grün. Es enthält 19,08 Platin, gefunden 19,045 und 19,09.

Goldchlorid giebt mit Menaphthalaminsalzen einen blauen Niederschlag.

*Rauchende Schwefelsäure* bildet mit Menaphthalamin eine in der Wärme flüssige Masse, die eine leicht zersetzbare gepaarte Säure enthält.

*Rauchende Salpetersäure* erzeugt mit der Base Substitutionsprodukte. Chlor, Brom, Jod scheinen neutrale Verbindungen zu liefern.

*Cyan*, durch Menaphthalamin suspendirt haltenden Aether geleitet, bewirkt die Ausscheidung eines krystallinischen Körpers, welcher analog dem Dicymelanilin durch

Vereinigung von 2 Cy mit 1 Menaphthalamin entstanden ist. $C_{42}H_{17}N_3 + 2Cy = C_{46}H_{17}N_5$. Zusammensetzung in 100 Theilen:

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| C | 76,0 | 76,0 |
| H | 4,71 | 4,69 |
| N | | 19,31 |

Diese Verbindung, welche *Dicymenaphthalamin* heissen soll, ist eine sehr unbeständige Base, schwach gelb, mässig in Weingeist und Aether, gar nicht in Wasser, leicht in verdünnten Säuren löslich, erleidet aber in saurer Lösung bald eine Zersetzung, indem sich gelbe Schuppen (aus der salzsauren weingeistigen Lösung erhalten) aussondern, die bei 100° aus $C_{46}H_{15}N_3O_4$ bestehen und *Menaphthoximid* heissen mögen.

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| C | 75,6 | 75,66 |
| H | 4,2 | 4,10 |

Die Bildung ist so erklärlich: $C_{46}H_{17}N_5, 4\dot{H}$ und $2HCl = C_{46}H_{15}N_3O_4$ und $2NH_4Cl$.

Das Menaphthoximid kann daher als zweifach oxalsaures Menaphthalamin minus 4 Aequiv. Wasser betrachtet werden, und in der That verwandelt Kalilauge dasselbe in oxalsaures Kali und Menaphthalamin.

Das Menaphthoximid ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist und Aether und aus letzterem eben falls krystallisirt zu erhalten.

Säuren verwandeln dasselbe in Oxalsäure, Menaphthalamin und einen weissen Körper.

Wird Menaphthoximid bis 245° erhitzt, so schmilzt es, bei 260° C. zersetzt es sich und stösst dabei weisse Dämpfe von eigenthümlich starkem Geruch aus, welche vielleicht die der Anilocyansäure correspondirende Verbindung sind.

# LXXIV.

## Notizen.

1) *Ueber die Formeln der Silicium- und Titan-Verbindungen.*

Auf Grund der Siedepunktsdifferenzen zwischen Chlor- und Brom-Titan hatte Duppa (s. dies. Journ. LXVIII, 253) die bisherigen Formeln der Titanverbindungen $\ddot{T}i$, $TiCl_2$, $TiBr_2$ u. s. w. geändert in $\dddot{T}i$, $TiCl_3$, $TiBr_3$ u. s. w. Dies geschah unter der Voraussetzung, dass die Differenz von n. 32° zwischen entsprechenden Chlor- und Brom-Verbindungen eine durchgreifende Regel sei. Nun sucht aber H. Kopp (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVIII, 265) nachzuweisen, dass dies keinesweges der Fall und dass die beobachteten Siedepunktsdifferenzen zwischen zwei entsprechenden Chlor- und Brom-Verbindungen bei sonst nicht übereinstimmenden Verhältnissen keine entscheidende Stimme über die atomische Zusammensetzung der Verbindungen haben dürfen, selbst wenn sie die gewünschte Regelmässigkeit zeigen.

Der Verf. zeigt in einer tabellarischen Zusammenstellung, dass viele correspondirende Chlor- und Brom-Verbindungen, über deren Formel aus anderweitigen Ursachen kein Zweifel ist, jene Gesetzmässigkeit durchaus nicht zeigen und wir führen nur einige derselben an.

Während Bromphosphor (Siedepunkt 175°) und Chlorphosphor (Siedepunkt 78°) die verlangte Regelmässigkeit der Differenz von 3.32 zeigen, ist beim $AsBr_3$ und $AsCl_3$ die Differenz nur $3 + 29$, beim $PO_2Br_3$ und $PO_2Cl_3$ nur $3 + 28$, beim $C_4H_3O_2Br$ und $C_4H_3O_2Cl$ nur $1 + 26$, beim $C_{10}H_{11}Br$ und $C_{10}H_{11}Cl$ nur $1 + 17$, beim $SbBr_3$ und $SbCl_3$ nur $3 + 16$. Daher erklärt der Verf. auch die Schlussfolgerung, welche er früher auf die Zusammensetzung des Chlor- und Brom-Siliciums gezogen hatte, für unzulässig. Eben so die Schlüsse Duppa's für die Zusammensetzung der Titan-Verbindungen.

Die Zusammensetzung der Siliciumverbindungen muss zur Zeit noch als zweifelhaft betrachtet werden. Wenn

auch die regelmässige Siedepunktsdifferenz zwischen Chlor- und Brom-Silicium für die Formeln $SiBr_3$ und $SiCl_3$ spricht, so ist dagegen deren Gasvolumen sehr ungewöhnlich, nämlich 3 für 2 Gasvolumina ergiebt sich die Formel $SiCl_2$, für 4 die Formel $Si_2Cl_4$. Die Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung und specifischer Wärme spricht zu Gunsten der Formel $\ddot{S}i$ für die Kieselsäure. Isomorphismus lässt uns ganz im Stich.

Bei der Titansäure aber ist es nicht zweifelhaft, dass sie aus $\ddot{T}i$ bestehen muss, das beweist der Iso- und Isodimorphismus derselben mit der Zinnsäure. Daher auch das Chlortitan = $TiCl_2$, mit einer Condensation auf 2 Volumina, sein muss.

---

2) *Ueber den Anisalkohol.*

Auf ähnliche Weise wie aus dem Bittermandelöl den Benzoëalkohol stellten S. Cannizzaro und C. Bertagnini den Anisalkohol aus dem Anisylwasserstoff (anisyligen Säure) dar. (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVIII, 188.)

Es wurde zunächst durch Behandlung mit dem dreifachen Volum verdünnter Salpetersäure von 14° B. das Anisöl in anisylige Säure verwandelt und diese an $\dot{N}a\ddot{S}_2$ gebunden, um die krystallinische Verbindung durch Erhitzen mit kohlensaurem Kali zu zersetzen und nachher durch Destillation den Anisylwasserstoff zu reinigen. Wird dieser in gleichem Volum Alkohol gelöst und mit dem dreifachen Volum weingeistiger Kalilösung von 7° B. gemischt, so scheidet sich bald eine grosse Menge anissaures Kali aus und aus dem vom Alkohol durch Destillation befreiten Rückstand zieht Aether den Anisalkohol aus. Beim Verdunsten des Aethers bleibt ein brauner öliger Rückstand, der, destillirt, bei 260° eine farblose Flüssigkeit giebt und diese erstarrt bald. Durch nochmalige Behandlung mit weingeistigem Kali und Destillation im Kohlensäurestrom erhält man den Alkohol rein. Er ist ohne Zersetzung bei 248—250° destillirbar, schmilzt wasserfrei bei + 23°, feucht

schon bei 70, bildet harte glänzende Nadeln, hat einen schwachen geistigen, süsslichen Geruch und brennenden Geschmack, ist schwerer als Wasser, luftbeständig bis nahe zu seinem Siedepunkt und besteht aus $C_{16}H_{10}O_4$, in 100 Theilen:

| | | | | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 69,21 | 69,51 | 69,32 | 69,60 | 69,56 |
| H | 7,33 | 7,30 | 7,37 | 7,30 | 7,24 |
| O | — | — | — | — | 23,20 |

Durch oxydirende Substanzen, auch durch Sauerstoff der Luft in einer dem Siedepunkte nahen Temperatur, verwandelt sich der Anisalkohol in Anisylwasserstoff; eben so mit Platinschwarz, später jedoch wird Anissäure gebildet; dasselbe wirkt verdünnte Salpetersäure in der Wärme.

Warmer Anisalkohol löst benzoësaures, anissaures und essigsaures Kali, Salicin, Phillyrin und Hippursäure.

Kalium entwickelt Wasserstoff und beim Abkühlen erstarrt die Masse butterartig.

Schwefelsäure und wasserfreie Phosphorsäure bilden eine röthliche harzartige Substanz, Chlorzink eine ölige Schicht, die glasartig und hart wird, in Wasser und Alkohol nicht, in Schwefelkohlenstoff dagegen sich löst.

Chlorwasserstoffgas wird vom Anisalkohol absorbirt, es bilden sich zwei Schichten, deren obere die Chlorverbindung des im Alkohol enthaltenen Radicals zu sein scheint, denn sie zersetzt sich mit Ammoniak und kohlensauren Alkalien in Anisalkohol.

Andere Aetherarten wurden nicht dargestellt.

Aus der salicyligen Säure liess sich auf analoge Art kein Alkohol gewinnen. Indessen hat das Saligenin die dem Salicylalkohol zukommende Formel und auch mehrere Eigenschaften eines Alkohols, z. B. durch Oxydation in Salicylwasserstoff oder Salicylsäure überzugehen; aber es fehlen ganz die ätherartigen Verbindungen desselben.

### 3) *Ueber die künstliche Bildung des Zimmtöls.*

Von L. Chiozza.

*(Compt. rend. t. XLII. 1856. (No. 5.) p. 222.)*

Die Zerlegung, welche gewisse organische Säuren, wie die Acrylsäure, Angelicasäure, Zimmtsäure, durch schmelzendes Kali erleiden, veranlasste mich Versuche zu unternehmen, um die diesen Säuren correspondirenden Aldehyde zu erhalten, und zwar auf dem Wege der Synthese mittelst der Aldehyde einfacherer Säuren, welche sich durch Einwirkung des bezeichneten Reagens spalten.

Ich habe in einer frühern Abhandlung*) gezeigt, dass sich Zimmtsäure durch Einwirkung von Kali in Benzoësäure und Essigsäure, nach folgender Gleichung, spaltet:

$$C_9H_8O_2 + 2(KHO) = C_2H_3KO_2 + C_7H_5KO_2 + H_2.$$

Es blieb noch die umgekehrte Reaktion übrig, d. h. die Bildung der Zimmtsäure oder des Cinnamylhydrürs mittelst der Elemente der Benzoë- und Essigsäure.

Wird ein Gemisch aus Essigsäure, Aldehyd und Bittermandelöl mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und schwach erhitzt, so färbt es sich dunkelbraun unter reichlicher Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure und einer grossen Menge Aldehyd, welches der Reaktion entgeht.

Nach Verlauf einiger Minuten trübt sich die Flüssigkeit durch Ausscheidung von Wassertropfen. Destillirt man das Gemisch dann, so geht anfangs unverändertes Bittermandelöl über, dann eine kleine Menge einer minder beweglichen Flüssigkeit, die nach mehreren Rectificationen und Waschen mit Alkalilauge Zusammensetzung und Eigenschaften des Cinnamylhydrürs hatte. Besser möchte es sein, die Chlorwasserstoffsäure durch Schwefelsäure zu ersetzen und in geschlossenen Röhren zu operiren.

Der Geruch der auf diese Weise erhaltenen Substanz war ganz der des natürlichen Zimmtöls, und trat besonders deutlich auf, als dieselbe anfing sich zu verharzen.

Frisch bereitet ist das Oel neutral, vollkommen klar und fast farblos, an der Luft wird es sauer und färbt sich, nach längerer Zeit verharzt es gänzlich.

*) Dies. Journ. Bd. LIX. p. 253.

Die Reaktion zwischen den zwei Aldehyden kann wie eine Art Aetherification angesehen werden, ähnlich der, welche die meisten organischen Säuren in Gegenwart von Alkohol und Chlorwasserstoffsäure erleiden.

Es ist wahrscheinlich, dass die Chlorwasserstoffsäure, indem sie auf das eine oder andere der beiden Aldehyde reagirt, eine Chlorverbindung $ClC_2H_3$ oder $ClC_7H_5$ bildet, welche dann durch Reaktion auf die Aldehyde Chlorwasserstoffsäure regeneriren und Cinnamylhydrür bilden:

$$ClH + C_7H_6O = ClC_7H_5 + H_2O,$$
$$ClC_7H_5 + C_2H_4O = ClH + C_9H_8O,$$

oder

$$ClH + C_2H_4O = ClC_2H_3 + H_2O,$$
$$ClC_2H_3 + C_7H_6O = ClH + C_9H_8O.$$

Diese Interpretation führt nothwendig zur Annahme von Chlorüren sauerstofffreier Radicale, deren Hydrate die Aldehyde sein würden, dann würden die rationellen Formeln dieser Substanzen geändert werden müssen. Doch scheint es mir für diesen Augenblick noch zweckmässiger, sie als Hydrüre zu betrachten, was auch mit der Ansicht Gerhardts übereinstimmt.

---

4) *Farbenveränderung des Schwefelcyankaliums.*

Wenn eine kleine Menge dieses Salzes in einem Porzellantiegel geschmolzen wird, so färbt sich nach Nöllner (Pogg. Ann. XCVIII, 189) die Masse nach einiger Zeit braungrün und zuletzt indigoblau. Bis dahin scheint das Salz keine Zersetzung erlitten zu haben, denn es wird nach dem Erkalten wieder weiss und löst sich vollständig in Wasser auf. Aber in stärkerer Hitze zersetzt sich die Verbindung, es verflüchtigt sich ein wenig und dieses verbrennt an der Luft mit lebhaftem Funkensprühen.

# LXXV.

# Ueber die Bereitung der Chlorüre und Bromüre organischer Radikale mittelst Phosphorchlorür und Phosphorbromür.

Von

**A. Béchamp.**

*(Compt. rend. t. XLII, 1856. (No. 5.) p. 224.)*

Zur Darstellung der Chlorüre, welche den einbasischen wasserfreien Säuren correspondiren, wurde bekanntlich von Cahours*) die Einwirkung des Phosphorchlorids auf die Hydrate dieser Säuren benutzt. Diese Methode scheint jedoch nur zur Darstellung der Chlorüre tauglich zu sein, deren Siedepunkt höher liegt, als der des Phosphoroxychlorids. Gerhardt**) liess dagegen das Phosphoroxychlorür oder das Phosphorchlorür auf die Kalisalze dieser Säuren einwirken.

Durch die theoretischen Betrachtungen über die Einwirkung des Phosphorchlorürs auf die Monohydrate der einbasischen Säuren und auf die Aether derselben***) wurde ich veranlasst, die Wirkung des Phosphorchlorürs auf die Monohydrate der einbasischen Säuren und ihre Aether zu untersuchen und fand dabei, dass das Phosphorchlorür auf die Monohydrate der einbasischen Säuren gerade so wirkt, wie auf eine Mischung von Wasser und wasserfreier Säure, und auf die Aether dieser Säuren so, als enthielten letztere in ihrem Moleküle die Gruppe der Säure und die des Aethers, d. h. man erhält das dem Wasser oder der Säure correspondirende Chlorür und das dem Aether entsprechende Chlorür. Diese Untersuchung führte mich zu einer dritten bequemeren und wohlfeileren Art der Darstellung der

*) Dies. Journ. XLV, 129.
**) Ebend. LXI, 268 resp. 272.
***) Ebend. LXV, 495.

Chlorüre von allgemeiner Anwendbarkeit, welche aber im Grunde auf die von Cahours angewendete zurückgeführt werden kann.

Bezeichnet R das sauerstoffhaltige Radikal einer wasserfreien einbasischen Säure, RO die entsprechende wasserfreie Säure, so sind die Quantitäten der reagirenden Elemente durch die Gleichung ausgedrückt:

$$\text{(A.)}\quad 2RO,HO + PCl_3 = ClH + PO_3HO + 2RCl,$$

welche das Resultat der Verbindung folgender 2 theoretischer Gleichungen ist:

$$6RO,HO + PCl_3 = PO_3\,3HO + 3ClH + 6RO$$
$$6RO + 2PCl_3 = 2PO_3 + 6RCl.$$

Letztere Gleichungen sind durch den Versuch begründet, denn wendet man diese Quantitäten an, so erhält man das organische Chlorür sehr leicht und frei von Phosphorchlorür, fast in der berechneten Menge, während im Rückstande nur feste phosphorige Säure bleibt. Ich erinnere, zur Bestätigung dieser Gleichungen, dass die wasserfreie Essigsäure mit Phosphorchlorür durch doppelte Zersetzung Acetylchlorür giebt und zwar leichter und schneller, als dies das Monohydrat thut, so dass in einem Gemenge von wasserfreier Essigsäure und deren Monohydrat, erstere zuerst zersetzt wird. Dies muss aber nach meiner Ansicht über die Constitution der Monohydrate dieser Säuren stattfinden, wenn nämlich diese Umwandlung nicht blos *eine* Wechselzersetzung, sondern die Folge zweier Doppelzersetzungen ist, und wenn sie wirklich in zwei Perioden erfolgt, so muss die Dauer der Doppelzersetzung grösser sein, als die der wasserfreien Säure. Es ist wahrscheinlich, dass dasselbe auch von andern wasserfreien Säuren gilt, ich konnte dies noch nicht prüfen. Das Phosphorbromür verhält sich genau wie das Phosphorchlorür. Bei seiner Einwirkung auf die Monohydrate der Säuren entwickelt sich Bromwasserstoff und entsteht das entsprechende Bromür.

Das Phosphoroxychlorür reagirt gleichfalls auf die Monohydrate der Säuren, aber weniger energisch als das Chlorid und selbst als das Phosphorchlorür. Der Rück-

stand ist in diesem Falle nicht dreibasische Säure, sondern wie sich aus der Reaction ergiebt, ein Gemenge aus dreibasischer und Metaphosphorsäure. Beide Phasen der Reaction vereinigt, können durch die einzige Gleichung ausgedrückt werden:

$$6RO,HO + 3PCl_3O_2 = PO_5\,3HO + 2PO_5 + 3ClH + 6ROCl.$$

Mittelst Phosphorchlorür und Phosphorbromür habe ich durch Destillation derselben mit den Monohydraten der Säuren sehr leicht die Chlorüre von Cinnamyl, Benzoyl, Valeryl, Butyryl, Propionyl und Acetyl erhalten, und die Bromverbindungen von Valeryl, Butyryl und Acetyl, also Verbindungen theils von sehr hohem, theils von niedrigem Siedepunkt. Der Siedepunkt des Phosphorchlorürs, welcher bei 79° liegt, differirt oft sehr von den Siedepunkten der organischen Radikale, oder liegt denselben sehr nahe. Der ungünstigste Fall ist der, wo der Siedepunkt des organischen Chlorürs dem des Phosphorchlorürs sehr nahe liegt, z. B. beim Propionylchlorür, welches gegen 80° siedet. Die dadurch verursachte Schwierigkeit kann leicht umgangen werden, wenn man statt äquivalenter Mengen einen kleinen Ueberschuss von Propionsäure nimmt, um gewiss zu sein, dass alles Phosphorchlorür zersetzt wird. Denn es scheint, als könne man die organischen Chlorüre, deren Siedepunkt nicht sehr hoch liegt, unzersetzt bei Gegenwart des Monohydrats der entsprechenden Säure destilliren.

1) Zur Darstellung des Acetylchlorürs und der übrigen Verbindungen bis zum Valeryl brachte ich das Monohydrat der Säure und das Phosphorchlorür in eine Retorte in dem Verhältniss, wie es Gleichung (A) verlangt. Gewöhnlich findet bei der Mischung keine Wärmeentwicklung statt, manchmal, wie bei Essigsäure, beginnt die Entwicklung der Chlorwasserstoffsäure schon in der Kälte. Man erhitzt nun im Wasserbade auf 40° bei Essigsäure, auf 80° anfangs und dann auf 100° bei Valeriansäure und auf intermediäre Temperaturgrade bei den andern Säuren. Diese Temperatur erhält man so lange, als noch Dämpfe von Chlorwasserstoff auftreten und destillirt dann

über freiem Feuer das Produkt ab. Liegt der Siedepunkt des Chlorürs nahe an 100°, so ist die rückständige phosphorige Säure sehr weiss, liegt er über 100°, so tritt Zersetzung des Rückstandes und Ausscheidung von rothem Phosphor ein. Eine einzige Rectification genügt, um das Produkt rein zu erhalten, wenn man sich nur den Kochpunkt notirt hat. Ich habe gefunden, dass der Kochpunkt des Valerylchlorürs bei 0,75 M. Druck zwischen 115 und 120° liegt und dass seine Dichte bei +6° gleich 1,005 ist, weshalb es nicht wie die andern Chlorüre in Wasser zu Boden sinkt.

2) Bei Darstellung der Chlorüre von Benzoyl, Cinnamyl etc. bringt man die trockne Säure in einen Kolben, der mit einem ausgezogenen Rohre verbunden ist, fügt die gehörige Menge Phosphorchlorür zu und erhitzt allmählich auf 60—120°, so lange als sich noch Chlorwasserstoff entwickelt. Bei der ersten Einwirkung der Wärme schmilzt die Mischung, zuletzt bilden sich zwei Schichten, die untere ist mit rothem Phosphor gemengte phosphorige Säure, die obere, welche das organische Chlorür enthält, wird decantirt und umdestillirt. Es ist nicht rathsam, die Chlorüre von hohem Siedepunkt in Gegenwart von phosphoriger Säure zu destilliren, da sich die Masse gegen das Ende hin sehr aufbläht und sich Phosphorwasserstoffgas entwickelt.

3) Ich habe drei neue Verbindungen, das Bromacetyl, Brombutyryl und Bromvaleryl dargestellt, durch Destillation des Phosphorbromürs mit den Monohydraten der entsprechenden Säuren. Wendet man die Körper in Quantitäten nach folgender Gleichung an:

$$2RO,HO + PBr_3 = PO_3HO + BrH + 2RBr,$$

so erhält man die Bromüre fast in der berechneten Menge. Das Phosphorbromür löst sich nicht in der Essigsäure, dagegen in den folgenden Säuren. Immer geht aber die Reaction mit Leichtigkeit vor sich, nur bei etwas höherer Temperatur, als bei dem Chlorür. Sie beginnt bei 60° und endigt bei 80° für das Bromacetyl, das bei 80° kocht, beginnt bei 90° und endet bei 100° bei dem Brombutyryl,

sie beginnt bei 100° und endigt ungefähr bei 120° bei dem Bromvaleryl. Wenn die Entwicklung des Bromwasserstoffs beendigt ist, so destillirt man, was ohne Nachtheil bei Gegenwart von phosphoriger Säure geschehen kann. Die rückständige phosphorige Säure ist bei den zwei ersten Bromüren vollkommen weiss, sie zersetzt sich theilweise und färbt sich gelb bei dem Bromvaleryl, das erst bei 143° siedet.

---

# LXXVI.

## Ueber das Jodpropylen.

Von

**Berthelot** und **S. de Luca.**

*(Compt. rend. t. XLII, 1856. (No. 5.) pag. 233.)*

In einer frühern Abhandlung*) haben wir gezeigt, dass durch Einwirkung von Jodphosphor auf Glycerin eine neue Verbindung, das Jodpropylen, $C_6H_5J$, entsteht, eine Substanz, welche durch ihre kräftigen chemischen Wirkungen ausgezeichnet ist. Es giebt leicht sein Jod an verschiedene Körper ab und ähnelt darin den jodwasserstoffsauren Aethern, welche den gewöhnlichen Alkoholen correspondiren.

Neuere Untersuchungen führten uns zu weiteren interessanten Thatsachen, welche sich in folgende 3 Sätze zusammenfassen lassen.

1) Jodpropylen giebt durch doppelte Zersetzung mit Silbersalzen Jodsilber und gepaarte, den Aethern analoge Verbindungen. Zinin erhielt neuerlich Körper gleicher Art**). —

---

*) Dies. Journ. LXIV, p. 193.

**) Ebend. LXIV, p. 504.

2) Jodpropylen giebt durch Quecksilberoxyd zersetzt eine dem gewöhnlichen Aether analoge Sauerstoffverbindung. Wird Jodpropylen durch eine Lösung von Kali in Alkohol, Amylalkohol, Glycerin zersetzt, so entstehen gemischte Aether, welche denen von Williamson entsprechen.

3) Wird Jodpropylen durch Natrium zersetzt, so verliert es sein Jod und bildet einen dem Aethyl analogen Kohlenwasserstoff, das Allyl, welches Wertheim und Will im Knoblauch- und Senföl annehmen.

I. Wirkung der Silbersalze. Ein Aeq. Jodpropylen und ein Aeq. trocknes buttersaures Silberoxyd gaben eine bei 145° siedende Flüssigkeit, vom Geruche des buttersauren Aethyloxyds. Es ist diese der Allylbuttersäure-Aether.

Jodpropylen und benzoësaures Silber geben Jodsilber und eine neutrale Verbindung, welche schwerer als Wasser, löslich in Aether ist und bei 230° siedet. Sie ist der schon von Zinin beschriebene benzoësaure Allyläther*). Kali zersetzt diesen Aether bei 100° langsam in Benzoësäure und eine flüchtige Flüssigkeit, welche entzündbar ist und sich mit Wasser mischt.

Mit weinsaurem Silberoxyd bildet das Jodpropylen den Allylweinsäure-Aether, welcher in Aether löslich ist.

Wir erinnern hier daran, dass das Jodpropylen bei seiner Zersetzung durch Schwefelcyankalium den Allylsulfocyanwasserstoff-Aether giebt, der identisch mit dem ätherischen Senföl ist.

II. Wirkung des Quecksilberoxyds und der Alkalien. Wird Jodpropylen bei 100° mit Quecksilberoxyd behandelt, so geht dasselbe in eine zwischen 85 und 88° siedende Flüssigkeit über, welche einen ätherischen, durchdringenden, dem Meerrettig ähnlichen Geruch besitzt. Diese Flüssigkeit scheint Allyläther zu sein.

Alkoholische Kalilösung zersetzt das Jodpropylen bei 100° und bildet den Allyläthyl-Aether, eine bei 62,5° siedende Flüssigkeit.

*) Dies. Journ. LXV, 269.

Kali, Amylalkohol und Jodpropylen geben den Allyl-amyl-Aether, welcher ungefähr bei 120° siedet.

Eine Mischung von Kali, Glycerin und Jodpropylen giebt eine Flüssigkeit vom giftigem, unangenehmen Geruch, welche löslich in Aether ist und bei 232° siedet. Die Analyse dieser Flüssigkeit führte zu der Formel:

$$\underbrace{C_{24}H_{20}O_6}_{\text{Tryallylin.}} + C_6H_8O_6 + 3C_6H_5J - 3HJ.$$

Die Formeln dieser durch doppelte Zersetzung des Jodpropylens erhaltenen Verbindungen können aus der Art der Zersetung erschlossen werden. Die Analysen der Zersetzungsprodukte stimmen nicht genau mit diesen Formeln überein, da die Allylverbindungen äusserst schwierig rein darzustellen sind. Die Entstehung dieser Allylverbindungen ist unserer Ansicht nach nicht durch das Spiel der Wirkung zweier directen Affinitäten bedingt, sondern hauptsächlich durch die Entstehung des sehr beständigen Jodsilbers, das die andern Elemente sich so zu verbinden veranlasst. Diese Unbeständigkeit der Allylverbindungen unter den Umständen, bei welchen sie sich bilden, kann leicht durch folgenden Versuch dargethan werden.

Lässt man in verschlossenen Röhren zwischen 200 und 250° Buttersäure, Benzoësäure oder Stearinsäure auf Allyläther einwirken, ein Verfahren, das der eine von uns zur directen Darstellung der Aether aus den verschiedenen Alkoholen anwendete, so bemerkt man, dass sich hierbei eine grosse Menge entzündliches Gas entwickelt, sich eine schwarze humusähnliche Substanz und eine kleine Menge des neutralen Buttersäureäthers bildet. Aus den gewöhnlichen Alkoholen erhält man auf diese Weise die Aether direct und absolut rein.

III. Wirkung des Natriums. Die Wirkung des Natriums auf das Jodpropylen ist die einfachste und reinste. Es entsteht dadurch Jodnatrium und der Kohlenwasserstoff, Allyl, $C_6H_5$:

$$C_6H_5J + Na = C_6H_5 + NaJ.$$

Das Allyl ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit, von eigenthümlich ätherischem und durchdringendem Geruch, ähnlich dem von Meerrettig. Es brennt mit sehr leuchtender Flamme, siedet bei 59° und hat bei 14° ein spec. Gewicht von 0,684. Seine Dampfdichte wurde bei 100° bestimmt gleich 2,92 gefunden. Die Formel $C_6H_5$ repräsentirt also eben so 2 Vol. Dampf (berechnete Dichte = 2,89), wie die des Aethyls, Methyls etc.

Das Allyl mischt sich mit Schwefelsäure unter Wärme-Entwicklung, vermeidet man diese, so erscheint das Gemisch kaum gefärbt; nach einigen Stunden scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine grosse Menge von modificirtem Kohlenwasserstoff aus.

Chlorwasserstoffgas wird vom Allyl nicht absorbirt. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in eine neutrale flüssige Verbindung, welche sich in Aether löst.

Die Wirkung der Halogene ist vor Allem bemerkenswerth.

Das Allyl bildet mit Chlor unter Entwicklung von Chlorwasserstoff eine Verbindung, welche schwerer als Wasser ist.

Mit Brom vermengt sich das Allyl unter Wärmeentwicklung. Unterbricht man die Einwirkung, wenn sich etwas Bromwasserstoffsäure zu entwickeln beginnt und die Flüssigkeit durch etwas überschüssiges Brom gefärbt ist, so erhält man, nach dem Behandeln mit Kali, Bromallyl, $C_6H_5Br_2$. Dieser Körper ist krystallisirt, leicht löslich in Aether, ohne Zersetzung flüchtig und schmilzt bei 37°.

Allyljodür, $C_6H_5J_2$, erhält man durch Lösen von 6—7 Th. Jod in 1 Th. schwach erwärmtem Allyl. Die Mischung wird zuerst flüssig, nach 2—3 Minuten aber fest. Man reibt die Masse mit Kalilauge und lässt aus kochendem Aether krystallisiren.

Beim Kochen dieser Verbindung mit alkoholischer Kalilösung wird dieselbe zersetzt unter Bildung eines dem Allyl ähnlich riechenden Körpers; mit wässriger Kalilösung wird sie nur sehr wenig zersetzt, dabei treten Spuren von entzündbarem Gas auf. Mit rauchender Chlorwasserstoff-

säure und Quecksilber erhitzt entwickelt die Verbindung nur wenig Gas und wird kaum angegriffen.

Das Allyljodür, $C_6H_5J_2$, differirt nur durch ein Aeq. Jod vom Jodpropylen $C_6H_5J$, dennoch konnten wir nicht die eine Verbindung in die andere umwandeln.

1) mischt man z. B. 1 Aeq. Allyl mit 3 Th. Jod (1 Aeq.), so bildet sich ebenfalls nur das krystallisirte Jodür $C_6H_5J_2$, während die Flüssigkeit den Allylgeruch behält. Mit Quecksilber und rauchender Salzsäure entwickelt dieses Gemenge kein Gas, sondern nur das überschüssig darin enthaltene Allyl.

2) Das Jodpropylen löst in der Wärme viel Jod auf, aber es kann durch Kali alles aufgelöste Jod wieder entfernt werden und unverändertes Jodpropylen $C_6H_5J$ bleibt zurück. Andererseits findet sich das Jodpropylen bei seiner Darstellung neben 1 Aeq. reinem Jod vor, mit dem es sich nicht verbindet.

Rauchende Salzsäure und Quecksilber verwandeln Jodpropylen in Propylen, während sie das Allyljodür nicht angreifen.

Letzterer Körper giebt bei der Destillation Jod und eine neutrale Flüssigkeit, welche von Salzsäure und Quecksilber nicht in Propylen verwandelt wird.

Alle diese Thatsachen sprechen dafür, dass das Jodallyl $C_6H_5J_2$ nicht als das höhere Jodür des Jodpropylens $C_6H_5J$ anzusehen ist, sondern dass beide 2 bestimmten Molekularzuständen entsprechen.

Der durch Natrium frei gemachte Kohlenwasserstoff aus dem Jodpropylen reagirt auf dieses nicht wie ein wirkliches Radikal auf seine Jodverbindung, denn die analytischen Resultate stimmen nicht mit denen der Synthese.

Dagegen zeigt das Allyl diese Beziehungen zum Bromallyl, denn aus letzterem kann durch Natrium das Allyl mit allen seinen Eigenschaften wieder erhalten werden. Der Kohlenwasserstoff in der Bromverbindung hat daher dieselbe Molekularconstitution, wie das Allyl selbst.

# LXXVII.
# Ueber die Fäulniss und über die Bildung des Düngers.

Von
**Jules Reiset.**

*(Compt. rend. 1856. t. XLII. (No. 2.) p. 53.)*

Ich werde im Nachstehenden die Resultate einer Reihe von Versuchen geben, welche ich zu dem Zweck angestellt habe, nachzuweisen, in welcher Form sich der Stickstoff bei der Fäulniss verschiedener stickstoffhaltiger Substanzen aus diesen abscheidet.

Ich verfuhr bei diesen Versuchen ganz auf die Weise, wie sie von Regnault und mir bei den Untersuchungen über die Respiration der Thiere*) angewendet worden war und bediente mich auch des in dieser Abhandlung beschriebenen Apparates, durch welchen die allmählich fortschreitende Zersetzung sehr gut beobachtet werden kann.

Ich erinnere hierbei, dass dieser Apparat besteht 1) aus einer Glasglocke, in welche die der Fäulniss zu unterwerfende Substanz gebracht wird; 2) aus einem Condensator für die entstandene Kohlensäure und 3) aus einem Apparate, mittelst welchem fortwährend das absorbirte Sauerstoffgas ersetzt wird.

Es ist dadurch möglich, eine Substanz fortwährend mehrere Wochen in einem begrenzten Volum Luft, welche fortwährend in normaler Zusammensetzung erhalten werden kann, faulen zu lassen. Noch ist zu bemerken, dass die durch Temperatur und Barometerstand auf den Gasinhalt des Apparats ausgeübten Einflüsse zu Ende des Versuchs auf den anfänglichen Stand gebracht werden können. Wird also beim Faulen eines stickstoffhaltigen Körpers nur Sauerstoff absorbirt und nur Kohlensäure entwickelt, so

*) Dies. Journ. XLIV, p. 50.

muss bei Beendigung des Versuchs die Luft in der Glocke die normale Zusammensetzung haben. Entwickelt sich dagegen bei der Fäulniss Stickstoffgas, so findet man in dieser Luft bei der eudiometrischen Analyse weniger Sauerstoff.

### Erste Versuchsreihe.

*Bildung von Dünger, Fäulniss von Fleisch an der Luft.*

1. Versuch. In die 40 Liter haltende grosse Glocke wurden ungefähr 8 Kilogrm. Dünger gebracht. Derselbe wurde pyramidenförmig in einem weiten Gefäss von Fayence aufgehäuft und bestand grösstentheils aus Pferdemist, gemischt mit etwas Strohüberresten. Der Dünger wurde mit mehreren Lagen Kreide geschichtet, welche stark mit Wasser benetzt war. Nachdem man sich von dem Schlusse des Apparats überzeugt hatte, wurde ein rascher Luftstrom durch die Glocke geleitet.

Dauer des Versuchs 6 Tage. Volumen des gelieferten Sauerstoffgases = 39,5 Liter. Die Zusammensetzung der Luft im Apparate war zu Anfang des Versuchs normal; Temperatur = 14°. Zu Ende des Versuchs enthielt die Luft im Apparate in 100 Theilen:

0,54 Kohlensäure,
19,30 Sauerstoff,
80,16 Stickstoff,

sie enthielt kein brennbares Gas und nur 1 p. C. überschüssigen Stickstoff.

2. Versuch. Dieser schliesst sich unmittelbar dem vorigen an. Die Luft in der Glocke hatte ebenfalls obige Zusammensetzung. Neu hinzugefügt wurden 49,5 Liter Sauerstoff; seine Dauer war 10 Tage; die Temperatur 14°. 100 Vol. Luft enthielten nach Beendigung des Versuchs:

0,34 Kohlensäure,
17,01 Sauerstoff,
81,75 Stickstoff,

also 1,59 p. C. überschüssigen Stickstoff und keine brennbaren Gase.

3. Versuch. Dieselbe Düngermasse; keine Aenderung in Anordnung des Apparats; die Luft zu Anfang des Versuchs normal; Temperatur 12°. Dauer des Versuchs 26 Tage, während welcher Zeit 103.4 Liter Sauerstoff verbraucht wurden.

100 Vol. der Luft enthielten:

0,10 Kohlensäure,
18,20 Sauerstoff,
81,70 Stickstoff,

keine brennbaren Gase, ein Ueberschuss von 2,6 p. C. Stickstoff.

4. Versuch. Eine neue Portion Pferdemist wurde so in der Glocke vertheilt, dass die Luft die Masse durchstreichen konnte. Es wurden ungefähr 10 Kilogrm. Dünger angewendet und etwas in Wasser zertheilte Kreide zugefügt. Dauer des Versuchs 21 Tage, Verbrauch an Sauerstoff 154 Liter. Zusammensetzung der Luft anfangs normal; Temperatur 12°. Zusammensetzung der Luft nach Beendigung des Versuchs:

0,72 Kohlensäure,
17,38 Sauerstoff,
81,90 Stickstoff,

keine brennbaren Gase und 2,8 p. C. überschüssiger Stickstoff.

5. Versuch. Dieselbe Düngermasse, keine Aenderung im Apparate. Im Anfange normale Luft. Dauer des Versuchs 16 Tage; Temperatur 22°. Verbrauch an Sauerstoff 51,40 Liter.

100 Vol. Luft enthielten:

0,23 Kohlensäure,
18,85 Sauerstoff,
80,92 Stickstoff,

keine brennbaren Gase und 1,8 p. C. überschüssiger Stickstoff.

6. Versuch. Der grosse Apparat wurde ins Freie gebracht und von Neuem eingerichtet. Es wurden ungefähr 10 Kilogrm. eines Gemisches aus gutem Kuhdünger, Pferdemist und Schafmist in die Glocke gebracht und

Marmor in kleinen Stücken zugefügt. Dauer des Versuchs 23 Tage. Volum des dargebotenen Sauerstoffs 104 Liter. Luft anfangs normal; Temperatur 24°.

100 Theile Luft enthielten:

0,39 Kohlensäure,
18,83 Sauerstoff,
80,78 Stickstoff,

keine brennbaren Gase und 1,7 p. C. überschüssiger Stickstoff.

7. Versuch. In eine ungefähr 8 Liter fassende Glocke brachte man 1500 Grm. in Scheiben zerschnittenes und auf ein hölzernes Gestelle aufgehängtes Rindfleisch, zwischen welches grosse Stücken von Kreide vertheilt waren. Dauer des Versuchs 33 Tage; Verbrauch an Sauerstoff 27,6 Liter; Luft zu Anfang normal. Temperatur 15°.

100 Vol. Luft enthielten:

0,37 Kohlensäure,
12,37 Sauerstoff,
87,26 Stickstoff,

keine brennbaren Gase und 8,1 p. C. überschüssiger Stickstoff.

Das Fleisch war in vollkommener Fäulniss, von grünlich-fahler Farbe und stinkendem Geruch. Es war zum grossen Theile in eine klebrige Masse verwandelt.

8. Versuch. Das Fleisch von Versuch 7 war während eines Monats unter der luftdicht verschlossenen Glocke liegen geblieben. Alsdann wurde der Apparat von Neuem in Gang gesetzt, um die während dieser Zeit gebildeten gasförmigen Produkte untersuchen zu können.

Mittelst einer starken Saug- und Druckpumpe liess man 150 Liter Sauerstoff in den Apparat treten. Die Masse des gefaulten Fleisches befand sich daher zu Anfang des Versuchs in normaler Luft. Temperatur 23°. Dauer 17 Tage; Volum des gelieferten Sauerstoffgases ungefähr 8 Liter.

100 Theile Luft enthielten:

1,10 Kohlensäure,
16,83 Sauerstoff,
82,07 Stickstoff,

keine brennbaren Gase und 2,9 p. C. überschüssiger Stickstoff.

9. Versuch. In einem Apparate, der dem, welcher zu den Versuchen über die Respiration kleiner Thiere und Insecten gedient hatte, ähnlich war, wurden 30 Grm. in lange Fäden zerschnittenen Ochsenfleisches auf einem gläsernen Roste ausgebreitet. Die ungefähr 900 C. C. betragende Luft des Apparates konnte also von allen Seiten einwirken. Dauer des Versuchs 12 Tage. Es wurden 1025 C. C. Sauerstoff geliefert. Die Luft war zu Anfang normal; die Temperatur 22°.

100 Vol. Luft enthielten:

0,13 Kohlensäure,
14,28 Sauerstoff,
85,59 Stickstoff,

keine brennbaren Gase und 6,5 p. C. überschüssiger Stickstoff.

Das Fleisch war zu Ende des Versuchs gänzlich gefault, hatte eine schwarze Farbe und einen stinkenden Geruch. Der Sauerstoff wurde Anfangs sehr rasch absorbirt, nach und nach langsamer und endlich fast nicht mehr.

10. Versuch. In die 8 Liter haltende Glocke wurden ungefähr 5 Kilogrm. eines schon sehr stark in Fäulniss übergegangenen Kuhmistes gebracht, indem man ihn in ein Gefäss mit weiter Oeffnung in sehr feuchtem Zustande füllte. Dauer des Versuchs 7 Tage; Verbrauch an Sauerstoff 6 Liter. Luft zu Anfang des Versuchs normal; Temperatur 25°.

100 Vol. Luft enthielten:

0,43 Kohlensäure,
7,14 Sumpfgas,
92,43 Stickstoff,

sie enthielt also keinen Sauerstoff, der Kohlenwasserstoff war vollkommen rein; überschüssiger Stickstoff 13,3 p. C.

11. Versuch. Dieselbe Einrichtung des Apparats, wie bei Versuch 10. Luft anfangs normal; Temperatur 21°. Dauer des Versuchs 9 Tage. Volumen des gelieferten Sauerstoffs ungefähr 12 Liter.

100 Vol. Luft enthielten:

1,92 Kohlensäure,
4,57 Sauerstoff,
8,54 Sumpfgas,
84,97 Stickstoff.

Der Ueberschuss an Stickstoff betrug 5,87 p. C.

12. Versuch. Derselbe Dünger, dieselbe Anordnung des Apparats; zu Anfang mit normaler Luft gefüllt. Temperatur 22,5°. Versuchsdauer 9 Tage; Volum des gelieferten Sauerstoffs ungefähr 14 Liter.

100 Vol. enthielten:

2,35 Kohlensäure,
2,64 Sauerstoff,
1,55 Sumpfgas,
93,46 Stickstoff.

Ueberschuss an Stickstoff 14,3 p. C.

Aus diesen Versuchen können folgende Schlüsse gezogen werden:

a) Die in Berührung mit der Luft faulenden organischen Stoffe absorbiren eine beträchtliche Menge Sauerstoff und produciren Kohlensäure.

Die Quantität des verschwundenen Sauerstoffs ist genau bekannt, die erzeugte Kohlensäuremenge wird durch Analyse der Kalilösung im Condensator bestimmt, daher mit Schärfe das Verhältniss zwischen dem consumirten Sauerstoff und dem in der erzeugten Kohlensäure enthaltenen bestimmt werden kann.

b) Die Ammoniaksalze, Nitrate und nicht flüchtigen stickstoffhaltigen Körper, welche bei der langsamen Verbrennung oder der Fäulniss stickstoffhaltiger Körper entstehen können, enthalten nicht allen, ursprünglich in der Substanz enthaltenen Stickstoff.

c) Die Bildung des Düngers, so wie die Fäulniss von Fleisch an der Luft ist immer begleitet von der Entwicke-

lung einer nicht unbedeutenden Menge freien Stickstoffgases.

d) Es bilden sich bei hinreichend vorhandenem Sauerstoff keine brennbaren Gase.

e) Fault dagegen ein theilweise unter Wasser liegender Dünger, so entwickeln sich Sumpfgas und Stickstoffgas. Aus den Versuchen, welche dieses Resultat lieferten, ersieht man auch, dass die in der Glocke befindliche Luft fast keinen Sauerstoff mehr enthielt. Interessant ist es, dass sich selbst in diesem Falle noch Stickstoff im gasförmigen Zustande entwickeln kann.

Bei allen diesen Versuchen wurden zur Erleichterung der Bildung von Nitraten kohlensaure Erden zugesetzt. Dennoch überwog die Stickstoffentwicklung die Fixation des Gases, wenn solche überhaupt stattfand.

In einer neuen Versuchsreihe werde ich die Fäulniss von Dünger studiren, welcher vom Einfluss der Luft durch eine Wasser- oder Erdschicht abgeschlossen sind.

---

## LXXVIII.

## Ueber die Destillationsprodukte der Braunkohle und des Torfs.

Als Fortsetzung seiner Versuche mit dem Blätterschiefer (s. dies. Journ. LXVII, p. 418) hat Dr. H. Vohl (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVIII, p. 181) die Produkte der trocknen Destillation verschiedener Braunkohlen und Torfarten untersucht, mit der besondern Rücksicht auf etwaige Verwerthung dieser Produkte zu Beleuchtungsmaterialien.

Die Apparate zur Destillation der Braunkohlen können dieselben sein, wie die für Destillation der Blätterschiefer, müssen aber noch halb mal so weite Abzugsröhren für die Gase besitzen, weil die letztern nicht unbeträchtliche Mengen Paraffins mit fortreissen und dadurch leicht Verstopfung eintritt. Um dem gleichzeitig dabei stattfindenden

Verlust an Paraffin vorzubeugen, ist es ausserdem räthlich, die Gase vor ihrem Austreten einen durch Zwischenwände in Zellen zertheilten Kasten, als besseren Condensator des Paraffins, passiren zu lassen.

Unter der dunkeln Rothgluth geht Wasser mit sehr wenig eines leichten Oeles über und Gas mit beträchtlicher Menge Schwefelwasserstoffs von sehr schwachem Leuchtvermögen. Bei der Rothgluth geht dünnes paraffinhaltiges Oel in die Vorlage und es entweicht stark leuchtendes Gas. Die letzten Antheile der Kohle werden erst bei der Hellrothgluth zersetzt.

Nachstehende Tabelle enthält die Resultate der Versuche, in denen meist 100 Pfund von jedem Material, zu je 20 Pfund auf einmal, abdestillirt wurden. Auch einige Liasschiefer hat der Verf. destillirt.

Es lieferten 100 Gewichtstheile Braunkohlen von beigefügten Localitäten folgende Mengen an:

| Theer. | Ammon. Wasser. | Kohlen- rückstand. | Gas u. Verlust. | |
|---|---|---|---|---|
| 5,555 | 26,4760 | 50,364 | 17,605 | von Frankenhausen (Thüringen). |
| 12,750 | 12,000 | 60,367 | 14,883 | von Aschersleben (Prov. Sachsen) No. I. |
| 10,011 | 13,145 | 61,469 | 15,375 | von Aschersleben (Prov. Sachsen) No. II. |
| 1,567 | 35,500 | 37,37 | 25,564 | von Stockheim bei Düren. |
| 6,719 | 61,250 | 29,375 | 2,656 | „ Cassel (Hessen) No. I. |
| 5,000 | 42,500 | 36,250 | 16,250 | „ „ „ „ II. |
| 2,910 | 50,000 | 31,394 | 15,696 | „ Münden (Hannover). |
| 6,094 | 56,250 | 29,375 | 8,281 | „ Oldisleben (Weimar) nass. |
| 7,500 | 35,000 | 38,438 | 19,062 | von Oldisleben (Weimar) getrocknet. |
| 2,500 | 60,00 | 30,470 | 7,030 | von Eisgraben, Hermann. |
| 3,250 | 63,000 | 28,500 | 5,250 | „ „ Meta. |
| 1,880 | 46,667 | 41,250 | 10,204 | „ Bischofsheim, erdig. |
| 2,812 | 50,000 | 36,250 | 10,938 | „ „ holzig. |
| 3,750 | 46,667 | 49,583 | 1,000 | „ Weisbach, erdig. |
| 4,375 | 52,500 | 37,500 | 5,621 | „ „ holzig. |

| Theer. | Ammoh.-wasser. | Kohlen-rückstand. | Gas u. Verlust. | |
|---|---|---|---|---|
| 9,487 | 7,592 | 71,125 | 11,796 | Liasschiefer a. Yorkshire (England). |
| 17,700 | 3,200 | 68,300 | 9,800 | Liasschiefer aus Vendée (Frankreich). |
| 10,634 | 8,332 | 69,684 | 11,350 | Posidonienschiefer aus Würtemberg. |

Das äussere Ansehen der verschiedenen Braunkohlenöle ist im Allgemeinen dasselbe, ihr spec. Gew. schwankt zwischen 0,950—0,990. Die Rohöle der Liasschiefer haben durchschnittlich 0,97—0,98 spec. Gew., enthalten aber viel weniger Paraffin, als die erstern, welche schon bei +12°C. fest werden, während die Liasschiefer unter 0° erst erstarren.

Die Braunkohlentheere färben sich an der Luft dunkelschwarzbraun und haben penetranten empyreumatischen Geruch.

Das Wasser enthält neben Schwefelammonium freies Ammoniak, welches erst gegen Ende der Destillation auftritt. Essigsäure ist ebenfalls meist nachweisbar.

Auch in den Braunkohlen, wie in den Blätterschiefern, finden sich Arsenverbindungen, daher das Auftreten von Arsenik unter den Destillationsprodukten.

Es ist nicht zweckmässig, etwa um Brennmaterial und Zeit zu ersparen, künstlich die Braunkohle vor der Destillation zu trocknen; denn die Ausbeute an Theer wird geringer, die an Gas grösser. Es scheint das vorhandene Wasser sowohl die günstige niedrigere Temperatur bei der Destillation lange Zeit hindurch aufrecht zu erhalten, als auch ein mechanisches Mittel zur schnelleren Fortführung der Oeldämpfe zu sein. Die in obiger Tabelle verzeichnete Oldislebener Kohle, nass destillirt, No. I., enthielt 56,25 p. C. Wasser, die getrocknete, No. II., noch 36,25 p. C.; nach dem Resultat von No. I. sollte die wasserfreie 13,928 p. C. Theer liefern, nach No. II. würde sie aber nur 11,54 p. C. ergeben.

Die Destillation des Torfs wurde in denselben Apparaten wie die der Braunkohle bewerkstelligt und die Pro-

ıkte sind ähnlich. Bei 109° beginnt Wasser mit etwas ılblichem Oele überzugehen, dann entwickelt sich viel ohlensäure, später brennbare Gase, deren Leuchtkraft ıfangs und zu Ende sehr schwach ist. Der Theer ist ıllbraun, höchst widrig empyreumatisch riechend und starrt zufolge seines bedeutenden Paraffingehalts bei C. Das saure ammoniakhaltige Wasser enthält fast ets neben Essigsäure auch Butter- und Brenzgallussäure ıd bedeutende Mengen Kreosot. Der Fasertorf giebt ehr Essigsäure als der erdige.

Nachstehende Sorten, in fünf Portionen zu je 20 Pfd. stillirt, lieferten:

| ıeer. | Ammon.-wasser. | Kohle. | Gas und Verlust. | |
|---|---|---|---|---|
| 505 | 37,533 | 33,561 | 23,301 | Torf v. Celle (Hannover) |
| 063 | 40,000 | 35,312 | 15,625 | „ „ Damme (Oldenburg). |
| 319 | 50,000 | 29,574 | 13,608 | „ „ Neuenh. (Bentheim) schwer. |
| 750 | 43,333 | 40,000 | 7,917 | „ „ Neuenh. (Bentheim) leicht. |
| 206 | 31,417 | 41,666 | 17,711 | „ „ Hrzgth. Coburg. |

Der Destillationsrückstand kann als Brennmaterial nutzt werden, wenn er nicht mehr als 68 p. C. Asche thält; sonst braucht man ihn als Schwärze oder zur launfabrikation.

Der Aschengehalt der verschiedenen Kohlenrückstände ıd deren Rohmaterial ist in folgender Uebersicht entılten.

| | Aschengehalt des lufttrocknen Rohmaterials. | Aschengehalt des Destillations-Rückstandes. | Kohlengehalt des Destillations-Rückstandes. |
|---|---|---|---|
| Blätterschiefer von Honnef am Rhein | 22,838 | 68,300 | 31,700 |
| „ „ Rommerickberge | 41,226 | 88,990 | 11,010 |
| Liasschiefer von Yorkshire | 63,294 | 89,358 | 10,642 |
| Braunkohle „ Münden (Hannover) | 1,080 | 13,440 | 86,560 |
| „ „ Oldisleben, nass | 3,502 | 11,9200 | 88,080 |
| „ „ „ trocken | 4,582 | | |
| „ „ Cassel, I. | 6,739 | 22,940 | 77,086 |
| „ „ „ II. | 10,081 | 27,810 | 72,180 |
| „ „ Eisgraben (Hermann) | 6,999 | 22,970 | 77,020 |
| „ „ „ (Meta) | 6,809 | 23,892 | 76,108 |
| „ „ Bischofsheim (erdig) | 14,017 | 33,980 | 66,010 |
| „ „ „ (holzig) | 2,284 | 6,300 | 93,700 |
| „ „ Weisbach (erdig) | 14,604 | 29,493 | 70,507 |
| „ „ „ (holzig) | 2,745 | 7,320 | 92,670 |
| Torf von Celle | 6,499 | 19,367 | 80,632 |
| „ „ Coburg | 10,284 | 24,682 | 75,318 |
| „ „ Damme | 4,414 | 12,500 | 87,500 |
| „ „ Bentheim, schwer | 2,520 | 8,522 | 91,478 |
| „ „ „ leicht | 1,745 | 4,364 | 95,636 |

## LXXIX.

# Ueber die Wirkung des Salpeters auf die Vegetation.

Von

**Boussingault.**

*(Compt. rend. t. XLI. 1855. (No. 21.) pag. 845.)*

Der Salpeter übt auf die Entwicklung der Pflanzen einen höchst günstigen und deutlichen Einfluss aus. Diese Eigenschaft war den Alten nicht unbekannt und wenn die Anwendung dieses Salzes in der Pflanzencultur nicht allgemein wurde, so ist die Ursache nur in dem hohen Preise desselben zu suchen. Darum wurde der

Salpeter in der Agricultur erst dann zur Bodenverbesserung häufiger angewendet, als die Entdeckung grosser Lager von Natronsalpeter in Peru 1821 in Europa bekannt wurde.

Die Ausbeutung dieser Salpeterlager gewann erst vom Jahre 1831 an eine grössere Ausdehnung, und in den letzten 5 Jahren belief sich die Ausfuhr bis zu 3 Millionen Centner (spanisches Gewicht).

Versuche von David Barclay in England und Kuhlmann in Frankreich machten den Nutzen des Natronsalpeters in der Agricultur unzweifelhaft.

Es fragt sich nun, auf welche Art wirkt der Salpeter in der Vegetation. Wirkt das salpetersaure Kali oder Natron wie andere Alkalisalze, oder wirken sie vermöge ihrer complicirten Constitution ähnlich den von animalischen Düngern derivirenden Ammoniaksalzen?

Nach der Ansicht Kuhlmann's tritt der Stickstoff der Nitrate, ehe er von den Pflanzen assimilirt wird, mit Wasserstoff zu Ammoniak zusammen, indem durch die Fäulniss die Salpetersäure zuvor desoxydirt wird. Es ist dies eine Annahme, welche mit der gewöhnlichen Theorie über die Salpeterbildung in einem Boden, der thierische Stoffe und alkalische Basen enthält, in Widerspruch steht.

Boussingault versuchte deshalb, ob die Gegenwart fäulnissfähiger organischer Substanzen im Boden für die Assimilation derselben durch die Pflanze nothwendig sei, denn wenn die Assimilation des Stickstoffs durch die Pflanzen bei Abwesenheit faulender organischer Stoffe stattfindet, so ergiebt sich, dass der Stickstoff der Salpetersäure nicht erst ausserhalb der Pflanze in Ammoniak umgewandelt zu werden braucht, um von ihr aufgenommen zu werden und dass ferner die Wirkung der Nitrate auf die Vegetation nicht blos vom Alkaligehalte derselben abhängt.

Der Verf. benutzte zu seinen Vegetationsversuchen einen durch Glühen unfruchtbar gemachten Sand, dem genau bekannte Mengen eines Nitrats und der Pflanzenaschen zugesetzt waren. Die Pflanze wurde mit destillirtem Wasser begossen und nach ihrer Entwicklung analysirt, zugleich auch der in dem Boden zurückgebliebene

Salpeter quantitativ bestimmt, um die Menge des durch die Pflanze aufgenommenen Stickstoffs genau festzustellen. Die Bestimmung des Nitrats im Boden ist aber immer mit Schwierigkeiten verknüpft; um ein genaues Resultat zu erhalten, muss ein grosser Theil des Bodens der Analyse unterworfen werden. Die ganze Menge würde zwar das genaueste Resultat geben, ist aber allzu schwer zu handhaben.

Zur Beurtheilung des Einflusses, welchen das Volumen des geglühten Bodens auf die Vegetation ausübt, hat der Verf. die früher beschriebenen Versuche*) an freier Luft wiederholt, wobei er die Menge des sterilen Bodens beträchtlich vergrösserte. Diese 2 Versuche wurden mit einer Lupine und mit einer Kresse gemacht. Der Verf. lässt a. a. O. nur die Resultate der ersten Beobachtung folgen.

*Versuche mit Lupin.*

| | | |
|---|---|---|
| Boden aus Sand und Quarz | 1524 | Grm. |
| Blumentopf, v. gebranntem Thon | 513 | „ |
| | 2037 | Grm. |

Am 10. Mai wurde eine, 0,302 Grm. wiegende Lupine gepflanzt. Die Pflanze entwickelte sich an freier Luft, jedoch war sie vor Regen geschützt. Der Blumentopf stand auf einer Porcellanplatte, 1 Meter hoch über einem Rasen. Dem geglühten Sande waren 1,3 Grm. gewaschene Asche und 0,2 Grm. alkalische Asche zugefügt worden.

Die Pflanze wurde mit Wasser begossen, das mit Kohlensäure gesättigt war. Der Versuch endete am 2. August, als die Cotyledonen gewelkt und einige der untersten Blätter sich zu entfärben begannen. Die Pflanze war 12 Centim. hoch, trug 14 Blätter und wog getrocknet 1,415 Grm., also 5 Mal so viel, als der Same.

Die Analyse ergab folgende Gehalte an Stickstoff:

| | | |
|---|---|---|
| In der getrockneten Pflanze | 0,0166 | Grm. |
| In einem Zehntel des Sandes | 0,00039 | „ |
| Also der ganzen Menge des Sandes | 0,0039 | „ |
| Im Samen | 0,0170 | „ |
| Zunahme nach 3monatl. Wachsthum | 0,0035 | „ |

*) Dies. Journ. LXIII, p. 418.

Dies sind annähernd die nämlichen Resultate, wie die, welche voriges Jahr bei einer Pflanze erhalten wurden, die in einem 10 Mal kleinern Boden wuchs. Da die Pflanze im Freien und in der Sonne vegetirte, so wurde eine beträchtliche Menge Wasser zum Begiessen gebraucht. Das Resultat des Versuchs bedurfte aber trotzdem keiner Correction, denn weder im Wasser noch im Sande konnten Spuren von Ammoniak oder überhaupt stickstoffhaltigen Verbindungen nachgewiesen werden.

Nachdem auf diese Weise der Einfluss der Quantität des sterilen Bodens auf das Wachsthum festgestellt war, wurden die Versuche mit geringeren Mengen fortgesetzt und davon immer $^1/_2$ oder die Hälfte zur Analyse genommen, um die Versuchsfehler möglichst wenig zu multipliciren. Das Gewicht des Bodens betrug 200—300 Grm.

### 1. Versuch.

*Einfluss des Kalisalpeters auf die Vegetation des Helianthus.*

Am 10. Mai 1855 wurden 2 Sonnenblumenkerne, zusammen 0,062 Grm. wiegend, in geglühten Sand gesteckt, der 0,1 Grm. alkalische Asche und 1 Grm. gewaschene Asche enthielt. Während des Versuchs wurde allmählich 1,11 Grm. Kalisalpeter zugesetzt. Der Sand wurde alsdann mit reinem Wasser, nach dem Keimen der Pflanze mit durch Kohlensäure gesättigtem Wasser begossen. Die Pflanze vegetirte an freier Luft unter einem Glasdache, um sie vor Regen zu schützen; eine Einrichtung, welche bei allen nachfolgenden Versuchen beibehalten wurde.

Am 20. Mai waren die Körner aufgegangen und von da an wuchs die Pflanze mit grosser Schnelligkeit.

Am 19. August hatte eine Pflanze eine Höhe von 72 Cm., 9 Blätter, 1 Blüthenknospe und am untern Theile des Stengels 6 verwelkte Blätter. Die andere Pflanze war 50 Cm. hoch und trug 10 grüne und 7 verwelkte Blätter. Am 20. August wurde geerntet, als zufällig einer der Pflanzenstengel abbrach.

Beide Pflanzen wogen getrocknet 6,685 Grm., nämlich:

| | | |
|---|---|---|
| Die holzigen Stengel | 3,990 | 6,685 Grm. |
| Die Blätter | 1,635 | |
| Die Wurzeln | 1,060 | |

Die Bestimmung des Stickstoffs in den Pflanzen und im Boden wurde wegen der salpetersauren Salze durch Verbrennung mit CuO vorgenommen.

1 Grm. getrocknete Pflanze, zur Analyse verwendet und bestehend aus:

| | | |
|---|---|---|
| Stengel | 0,597 | 1,000 Grm. |
| Blätter | 0,244 | |
| Wurzeln | 0,159 | |

gab in 2 Bestimmungen 0,01705 Grm. und 0,01672 Grm. Stickstoff. Eine dritte Bestimmung mittelst Natronkalk gab 0,01560 Grm. Stickstoff.

Mithin enthielten die 6,685 Grm. getrocknete Pflanzen:

0,1126 Grm. Stickstoff.

Der Sand in den Blumentöpfen wog 242,80 Grm. In 3 Bestimmungen, in welchen die angewendete Substanz 121,40 Grm. wog, sind 0,0226 Grm. Stickstoff gefunden worden.

Die ganze Menge des Sandes enthielt also 0,452 Grm. Stickstoff.

Die 2 Samenkörner, 0,062 Grm. wiegend, enthielten 0,0019 Grm. Stickstoff.

Die Vergleichung der Menge des durch den Salpeter eingeführten Stickstoffs mit der, welche sich in der Pflanze und im Boden vorfand, ergiebt:

| | Grm. | |
|---|---|---|
| In der getrockneten Pflanze Stickstoff | 0,1126 | 0,1578 |
| In dem Boden | 0,0452 | |
| In 1,110 Grm. Kalisalpeter | 0,1536 | 0,1555 |
| In 0,062 „ Samenkörner | 0,0019 | |
| Differenz | | + 0,0023 Grm. |

Es hat also während des 4monatlichen Wachsthums der Salpeter allen Stickstoff bis auf 2 Milligrammen geliefert.

Wenn die Pflanzen allen Stickstoff, den ihr Albumin, Caseïn etc. enthält, aus dem Salpeter geschöpft haben, so

müssten sie davon 0,8026 Grm. aufgenommen haben. Da nun jedes Aequivalent eines Nitrats, das in den Organismus einer Pflanze übergeht, einem Aequivalent Alkali entspricht, so folgt, dass bei der Aufnahme von 0,1126 Grm. Stickstoff 0,3741 Kali aufgenommen werden müssten.

Die Analyse der Asche von 6,685 Grm. getrockneter Pflanzen zeigte aber, dass sie 0,419 Alkali enthält, also 0,05 Grm. mehr, als die dem Stickstoff entsprechende Menge beträgt. Jedoch rührt dieser geringe Ueberschuss jedenfalls von der zu Anfang des Versuchs zugesetzten Asche her.

Bei Untersuchung des Bodens fanden sich 0,34 Grm. Salze, welche grösstentheils Salpeter waren, die Rechnung verlangt, dass 0,3075 Grm. Salpeter hätten zurückbleiben sollen.

Trotz dieser Differenzen möchten doch aus diesen Versuchen folgende Schlüsse gezogen werden können:

1) Der Stickstoff eines salpetersauren Salzes wird von der Pflanze aufgenommen.

2) Für jedes Aequivalent des assimilirten Stickstoffs scheint die Sonnenblume auch 1 Aeq. Alkali aufzunehmen.

3) Im Boden findet sich fast sämmtlicher von der Pflanze nicht absorbirter Salpeter.

4) Die Wirkung des Salpeters auf die Vegetation tritt ein, ohne dass es nöthig wäre, dem Boden faulende organische Stoffe zuzusetzen.

## 2. Versuch.

*Wachsthum des Helianthus in einem sterilen Boden ohne Salpeter.*

Vergleichungsweise wurden am 10. Mai, genau unter den im 1. Versuch angegebenen Umständen, 2 Sonnenblumenkerne gesteckt, nur wurde kein Salpeter bei diesen Versuchen verwendet.

Nach dem Erscheinen der ersten Blätter ging das Wachsthum ausserordentlich langsam vor sich. Am 15. Juni waren die ersten Blätter verwelkt, die Pflanze 6 — 8 Cm. hoch und hatte 2 blassgrüne Blätter; zur selben Zeit waren die Pflanzen im 1. Versuch 20 Cm. hoch.

Als man am 22. August die Pflanzen erntete, war die höhere Pflanze 20 Cm. lang, trug 2 nur sehr wenig gefärbte Blätter und 3 Blattrudimente.

Die getrockneten Pflanzen wogen 0,325 Grm.

Die Analysen derselben und des Bodens gaben folgenden Stickstoffgehalt:

| | | |
|---|---|---|
| In der Pflanze | 0,0022 | Grm. |
| In dem Boden | 0,0032 | „ |
| | 0,0054 | Grm. |
| In dem 0,068 wiegenden Samen | 0,0021 | „ |
| Differenz | + 0,0033 | Grm. |

Während 4 Monate hat also die Pflanze an freier Luft nur 0,003 Stickstoff aufgenommen.

*Einfluss des Natronsalpeters auf die Vegetation.*

Zu diesen Versuchen wurde Gartenkresse angewendet und zwar liess man zum Vergleiche die Pflanzen gleichzeitig an der freien Luft und in Gartenerde, und andere in sterilem Boden wachsen. Gesäet wurde am 21. August 1855 und geerntet am 7. October.

### 3. Versuch.

*Vegetation der Kresse in stark gedüngter Erde.*

10 Samen lieferten 10 blühende Pflanzen, welche getrocknet 1,580 Grm. wogen, also 60 Mal mehr, als die Samen. Während der 6 Wochen Vegetationszeit wurden 0,053 Stickstoff aufgenommen.

### 4. Versuch.

*Vegetation der Kresse in sterilem Boden.*

In 295 Grm. Quarzsand, dem man 0,2 Grm. alkalische Asche und 1 Grm. gewaschene Asche zugesetzt hatte, wurden 21 Körner gesäet. Nach der Keimung wurde mit kohlensäurehaltigem Wasser begossen.

12 Samen gingen auf, diese 12 Pflanzen wogen im getrockneten Zustande 0,11 Grm., also das $3^1/_2$fache der Samen.

Die Analyse wurde mit Natronkalk ausgeführt und dabei folgende Zahlen erhalten:

| | |
|---|---|
| Stickstoff in den Pflanzen | 0,0016 |
| „ „ dem Boden | 0,0030 |
| | 0,0046 |
| „ „ den Samen | 0,0025 |
| Differenz | + 0,0021 |

In 7 Wochen haben also die Pflanzen nur 0,002 Grm. Stickstoff aufgenommen, und diese Zahl scheint nach den vorjährigen Versuchen noch zu gross zu sein.

### 5. Versuch.

*Wachsthum der Kresse unter dem Einfluss von Natronsalpeter.*

Alles wie im 4. Versuche, nur setzte man allmählich 0,216 Grm. Natronsalpeter zu. 16 am 21. August gesäete Körner brachten 16 nicht sehr hohe, aber äusserst kräftige Pflanzen hervor, deren Blätter dunkelgrün, aber nicht so gross waren, wie die der Pflanzen, welche in Gartenerde gewachsen.

Jede Pflanze hatte 8 — 12 Blätter, sie wurden am 9. October geerntet.

Die getrockneten Pflanzen wogen 0,831 Grm., also 22 Mal mehr als die Samen.

| | Grm. | |
|---|---|---|
| Stickstoff in der getrockneten Pflanze | 0,0254 | 0,0342 |
| „ „ dem Boden | 0,0088 | |
| „ „ 0,2163 Natronsalpeter | 0,0357 | 0,0376 |
| „ „ 16 Samenkörnern | 0,0019 | |
| | Differenz | 0,0034 |

Es findet sich also der von dem salpetersauren Natron gelieferte Stickstoff in Boden und Ernte bis auf 3 Milligrm. wieder.

Aus diesen Versuchen scheint hervorzugehen, dass die salpetersauren Alkalien auf die Vegetation eben so schnell und vielleicht noch energischer einwirken, als die Ammoniaksalze. Denn die Versuche an Helianthus zeigen, dass 1 Grm. Kalisalpeter die Pflanze bis zu einer Höhe

von 50 — 72 Cm. brachte und ihre stickstoffhaltigen Bestandtheile 0,01 Grm. Stickstoff aufgenommen haben, wobei die Pflanze im getrockneten Zustande 108 Mal mehr wog, als die Samen. In 3—4 Monaten hat die Pflanze ungefähr 3 Grm. Kohlenstoff aufgenommen, oder 5 Litres Kohlensäure zersetzt.

Ohne Anwendung des Salpeters entwickelte sich der Helianthus nur träge, die Pflanze hatte nur das 5fache Gewicht des Samens. Sie assimilirte nur 3 Milligrm. Stickstoff und zersetzte während 3 Monaten nur 4 Decil. Kohlensäure.

Nicht minder entsprechend sind die Resultate bei der Kresse. Während 7 Wochen an freier Luft und in sterilem Boden gewachsen, zersetzte sie nur 1 Deciliter Kohlensäure und nahm 2 Milligrm. Stickstoff auf; in mit Natronsalpeter gedüngtem Boden dagegen absorbirte sie in $1^1/_2$ Monaten 25 Milligrm. Stickstoff und zersetzte 7 Deciliter Kohlensäure.

Diese günstige Einwirkung der Nitrate auf die Entwicklung der Pflanzen bestärkt die in einer früheren Abhandlung vom Verf. mitgetheilte Ansicht, dass die Zersetzung der Kohlensäure durch die Blätter gewissermassen untergeordnet ist einer vorhergehenden Absorption eines stickstoffhaltigen Körpers, der als Dünger wirkt. Mag nun dieser Dünger Ammoniak, eine faulende, organische Substanz oder ein Nitrat sein, wenn nur der von ihm zugeführte Stickstoff assimilirbar ist.

Diese günstige Wirkung des Salpeters auf die Vegetation, ohne Mithülfe eines faulenden Körpers, erklärt auch die befruchtende Wirkung gewisser Wässer, welche kaum bestimmbare Mengen von Ammoniak, dagegen immer salpetersaure Salze enthalten.

# LXXX.

# Beiträge zur Geschichte der Runkelrüben.

Von

Dr. **Alexander Müller.**

(Im Auszuge aus der Zeitschrift für deutsche Landwirthe. 1856. Leipzig, bei Georg Wigand.)

Im Nachfolgenden gebe ich die Resultate *einer Untersuchung, in welcher ich die anorganischen Bestandtheile der Rübenblätter zu verschiedenen Vegetationsperioden* verfolgt habe. Ich theile die Abhandlung in zwei Abschnitte, von denen der erste die Roherträge der Blätter und Rüben, so wie die Gehalte derselben an Wasser und feuerbeständigen Mineralkörpern zum Inhalt haben wird, der zweite die Zusammensetzung der Blattaschen nebst einigen Beziehungen bringen soll, erbitte mir aber zuvörderst den Raum, das Nöthigste über die äussern Verhältnisse, unter welchen die analysirten Pflanzen erzeugt wurden, so wie über den Gang der Untersuchung zu bemerken.

Im engsten Anschluss an die früher beregte Arbeit über das Blatten der Runkelrüben*) habe ich zum Gegenstand meiner neueren Untersuchung gelbe runde Runkeln gewählt, welche hier aus Würzburger Samen gezogen in der letzten Hälfte des verflossenen Mai eingepflanzt wurden. Das betreffende Terrain war ein Beet unseres Versuchsgartens, welches im vorhergehenden Jahre ungedüngt Kartoffeln getragen, auch jetzt eine Düngung nicht erhalten, aber eine ausgezeichnete Bearbeitung durch Umspaten erfahren hatte; einer Rübenpflanze kam eine Bodenfläche von 1,6 Quadratfuss zu.

Von den 24 zum Versuch bestimmten Rüben wurden am 13. September 12 Stück vollkommen entblättert und zwar so, dass man mit Rücksicht auf die Zahl der vor-

*) Vergleiche das *Programm der königl. Gewerbschule zu Chemnitz* für Ostern 1854.

handenen Blätter vier Abtheilungen bildete, von welchen die erste die ältesten Blätter, die vierte die Herzblätter, die zweite und dritte die entsprechend dazwischenstehenden Blätter umfasste; die Herzblätter waren (ohne meinen Willen) in grösste, mittlere und kleinste geschieden worden, in welcher Trennung man sie denn auch einigen Bestimmungen unterworfen hat. Um diese Blatternte und deren Glieder mit kurzer Bezeichnung in die untenstehenden Tabellen aufnehmen zu können, fassen wir die hier benutzten 12 Rübenindividuen unter Abtheilung A zusammen, deren Blätter wir, von dem untersten Cyclus aufwärtssteigend, durch die Ziffern 1, 2, 3 und 4 unterscheiden; die Blätter A4 treten nach dem Vorausgeschickten noch auf als A4a, b und c.

Die entblätterten Rüben verblieben im Erdboden bis zu dem Zeitpunkt, wo die andere Abtheilung in den Versuch gezogen wurde, und erzeugten während dessen eine neue Quantität Blätter, welchen folgerichtig der Name A5 zukommt; eine Rübe ging inzwischen in Verwesung über.

Die Rüben der anderen Abtheilung — wir nennen sie B — liess man ungestört vegetiren bis zum 30. Octbr., nur dass man ihnen die verwelkten Blätter aufmerksam abnahm, welche nach ihrem Alter in erste und zweite Portion geschieden wurden. Am genannten Tage der Ernte sonderte man nach dem früher beobachteten Princip die frisch gebliebenen Blätter in 6 Portionen mit der Bezeichnung 3 bis 8; da die Blätter der letzten Nummer kaum ein Achtel Kilogramm wogen, benutzte man sie nur zu einigen Bestimmungen und zog es im Uebrigen vor, sie mit No. 7 zu vereinigen. Die Ernte beschränkte sich auf 11 Rüben, indem eine früher abhanden gekommen war.

Diese Vorbemerkungen scheinen mir ausreichend zum Verständniss des Ferneren und ich theile nun die Erträge der Ernten von dem 13. September, dem 30. October und der Zwischenzeit mit.

**Ernteerträge an Blättern und Rüben.**

Abtheilung A.

I. *Die Blätter wogen*

| | | | |
|---|---|---|---|
| in No. | 1 | 3459 | Grm. |
| „ „ | 2 | 3546 | „ |
| „ „ | 3 | 2571 | „ |
| „ „ | 4 | 840 | „ |
| Summa | | 10416 | Grm. geerntet den 13. Septbr. |
| Dazu in No. | 5 | 1780 | „ „ „ 30. Octbr. |

Die Blätter der Abtheilung A insgesammt 12196 Grm.; der Betrag auf 11 Rüben berechnet macht 9548 Grm. für No. 1—4 und 11328 Grm. einschliesslich 5.

II. *Rüben.*

| | | |
|---|---|---|
| Von 11 Stück wogen die Wurzelkörper | 9470 | Grm. |
| und die Hälse (mit den Blattnarben) | 685 | „ |
| Summa | 10155 | Grm. |

Blätter und Rüben wogen zusammen 21483 Grm.

Abtheilung B.

I. *Die Blätter wogen*

| | | | |
|---|---|---|---|
| in No. | 1 | 1379 | Grm. (verwelkte Blätter) |
| „ „ | 2 | 1365 | „ „ „ |
| „ „ | 3 | 1723 | „ (grüne Blätter) |
| „ „ | 4 | 1496 | „ „ „ |
| „ „ | 5 | 1216 | „ „ „ |
| „ „ | 6 | 649 | „ „ „ |
| „ „ | 7 | 559 | „ „ „ |

Summa der Blätter 8387 Grm.

II. *Rüben.*

| | | |
|---|---|---|
| Die Wurzeln wogen | 8545 | Grm. |
| die Hälse wogen | 412 | „ |
| Summa | 8957 | Grm. |

Blätter und Rüben wogen zusammen 17344 Grm.

Der vorstehende Culturversuch, dessen Roherträge ich so eben mitgetheilt habe, unterscheidet sich von dem

früheren, durch welchen die Frage über den Einfluss des Blattens auf die Vegetation der Runkelrüben gelöst werden sollte, ausser durch die Art der Abblattung hauptsächlich dadurch, dass die frühere Untersuchung sehr kleine und dürftige Rübenindividuen, ohne Blätter durchschnittlich kaum 300 Grm. schwer, zum Gegenstand hatte, während die gegenwärtigen Rüben mit Ausschluss der Blätter fast das dreifache Gewicht erreichen. Wir dürfen diesen Umstand als einen günstigen betrachten, da ja im Allgemeinen dürftige Individuen sowohl der Pflanzen- als Thierwelt unter anomalen Verhältnissen weit weniger leiden, als üppig entwickelte; bei letzteren treten die Erscheinungen meist in viel schrofferen Gegensätzen auf.

Dem scheint nun ein einziger Blick auf die obigen Erntetabellen vollständig zu widersprechen; denn Abtheil. A hat bei gleicher Rübenzahl an *Blättern* 11328 Grm. gegen 8387 Grm. in B, also 2941 Grm. mehr, und an *Rüben* 10155 Grm. gegen 8957 Grm. in B, also 1198 Grm. mehr ertragen — wenn der Einfluss des Blattens auf die Rübenproduktion ein ungünstiger ist, wie erklären wir das Resultat unseres letzten Culturversuchs? Wir erforschen die Qualität auf chemischem Wege, und dann wird sich die Bilanz in etwas anderer Weise gestalten.

### Procentische Zusammensetzung der geernteten Blätter und Rüben.

Indem man sich der vorausgeschickten Bemerkung erinnert, dass ich bei gegenwärtiger Untersuchung durchaus nicht eine Wiederholung meiner früheren Arbeit, sondern nur eine Ergänzung nach scharf bestimmter Richtung hin beabsichtige, wird man mir verzeihen, wenn ich über die chemische Zusammensetzung eben nur so viel und wenig mehr mittheile, als für Erreichung meines Zieles unumgänglich nöthig erschien. Bezüglich der Blätter habe ich ermittelt die Gehalte an Wasser und Trockensubstanz, so wie an Asche oder unverbrennlichen Mineralsubstanzen, die Rüben wurden untersucht ebenfalls auf Gehalt an Wasser und Trockenmasse, so wie an Asche, ausserdem aber auch auf Gehalt an Zucker. Nach Procenten be-

hnet finden sich die Resultate der Analyse in nachhenden Tabellen.

Abtheilung A.

I. *Die Blätter* lieferten auf 100 Theile:

| In No. | An Wasser. | Trockensubst. | Darin Asche. |
|---|---|---|---|
| 1 | 92,55 | 7,45 | 1,678 |
| 2 | 91,85 | 8,15 | 1,568 |
| 3 | 90,76 | 9,24 | 1,268 |
| 4, a | 89,23 | 10,77 | 1,207 |
| 4, b | 89,71 | 10,29 | 1,318 |
| c | 89,02 | 10,98 | 1,284 |
| 4 | 89,32 | 10,68 | 1,270 |
| 5 | 88,38 | 11,62 | 2,215 |

Die Blätter 1—4 lieferten auf 100 Theile im Mittel:

| An Wasser. | An Trockenmasse. | Einschliessl. Asche. |
|---|---|---|
| 91,61 | 8,39 | 1,507 |

Blätter 1—5

| | | |
|---|---|---|
| 91,14 | 8,86 | 1,610 |

Auf 100 Theile getrocknete Blätter berechnen sich nach:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| in No. | 1 | 22,53 | Theile | Asche |
| „ „ | 2 | 19.26 | „ | „ |
| „ „ | 3 | 13,72 | „ | „ |
| „ „ | 4, a | 11,21 | „ | „ |
| „ „ | b | 12.81 | „ | „ |
| „ „ | c | 11,70 | „ | „ |
| „ „ | 4 | 11,91 | „ | „ |
| „ „ | 5 | 19,06 | „ | „ |

In den Blättern 1—4 kommen also im Mittel auf 100 eile Trockensubstanz 17,95 Theile Asche; in den Blätn 1—5 aber 18,17 Theile Asche.

II. *Die Rüben* enthielten auf 100 Theile:

| | | Einschliesslich | |
|---|---|---|---|
| An Wasser. | Trockensubst. | Zucker. | Asche. |
| 89,96 | 10,04 | 2,94 | 1,25 |

(In den Rübenhälsen fanden sich 2,92 p. C. Zucker.) f 100 Theile Trockensubstanz der Rüben berechnen sich nach 12,55 Theile Asche.

## Abtheilung B.

I. *Blätter.*

Von Abtheilung B wurden nur die Nummern 1, 3, 5 und 7, respective 8 in die Untersuchung gezogen. Die Resultate hören dadurch nicht auf, mit denen der Abtheilung A vergleichbar zu sein, lassen aber die Unterschiede besonders in den Aschenbestandtheilen deutlicher hervortreten.

Es enthielten nun diese Blätter auf 100 Theile:

| In No. | An Wasser. | Trockensubst. | Einschl. Asche. |
|---|---|---|---|
| 1 | 90,81 | 9,19 | 2,92 |
| 3 | 90,62 | 0,38 | 2,27 |
| 5 | 87,90 | 12,10 | 1,85 |
| 7 | 87,38 | 12,62 | 1,69 |
| 8 | 86,31 | 13,69 | 1,64 |
| Im Mittel | 89,59 | 10,41 | 2,28 |

Auf 100 Theile getrocknete Blätter berechnen sich folglich:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| in No. | 1 | 31,82 | Theile | Asche |
| „ „ | 3 | 24,16 | „ | „ |
| „ „ | 5 | 15,27 | „ | „ |
| „ „ | 7 | 13,39 | „ | „ |
| „ „ | 8 | 12,01 | „ | „ |
| Im Mittel | | 21,93 | Theile | Asche. |

II. *Die Rüben* enthielten auf 100 Theile:

| An Wasser. | Trockensubst. | Einschliesslich Zucker. | Einschliesslich Asche. |
|---|---|---|---|
| 84,09 | 15,91 | 9,44 | 1,06 |

(In den Rübenhälsen wurden gefunden 3,34 p.C. Zucker.) Auf 100 Theile wasserfreie Rüben kommen nach diesem 6,69 Theile Asche.

Die in den vorstehenden Tabellen verzeichneten Aschengehalte sind berechnet nach den Aschenmengen, welche ein bestimmtes Gewicht Blätter oder Rüben nach hinreichendem Glühen bei Luftzutritt hinterlassen hat mit Abzug des der Asche beigemengten Sandes, der übrigens in unsern Bestimmungen höchstens $^1/_{10}$, meist kaum $^1/_{150}$ der Asche betrug. Genau genommen sind diese

Zahlen nicht der wahre Ausdruck für die in den Pflanzenleibern enthaltenen feuerbeständigen Mineralkörper, indem während der Verbrennung auf der einen Seite mancherlei Stoffe in höherem oder niederem Grade unter verschiedener Form sich verflüchtigen, als Chlor, Schwefel, Phosphor, Alkalien, indem auf der andern Seite die in der Pflanze mit organischen Säuren verbundenen Alkalien (und alkalischen Erden zum Theil) mit Kohlensäure mehr oder weniger sich sättigen. Am vergleichbarsten unter sich dürften die Rohzahlen der Aschengehalte sein, welche aus dem Verbrennungsrückstand von Rapskörnern und ähnlichen phosphorreichen Früchten abgeleitet werden; am wenigsten sind es sicherlich die Einäscherungsprodukte der Runkelrübenblätter — weil die Aschen viel Kohlensäure und Chloralkalien enthalten und je nach der Verbrennungsweise von der ersteren verschiedene Mengen aufgenommen werden, von den letzteren aber verschiedene Mengen Salzsäure im Austausch gegen organische Säuren, welche dann in Kohlensäure sich verwandeln, verloren gehen. Etwas günstiger stellen sich die Aschen der Runkelrüben, da in ihnen weniger Chlornatrium enthalten ist. Ein vollkommenes Mittel gegen die genannten Gefahren giebt es freilich nicht, aber doch kann man sich der Wahrheit bedeutend nähern, wenn in besonderen Versuchen die Gehalte der Aschen an Kohlensäure und Chlor direct ermittelt und deren Werthe zur Correction der Rohzahlen benutzt werden. Ich habe diese Arbeit bis auf wenige Aschen, welche sich durch Zufälligkeiten meinen Händen entzogen, ausgeführt, mit nachstehenden Erfolgen:

**Gehalte an Kohlensäure und Chlor in 100 Theilen Asche.**

Abtheilung A.

I. *Blätter.*

| Asche No. enthielt | 1. | 2. | 3. | 4a | 4b | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlensäure | 19,47 | 18,64 | 12,53 | 14,80 | 13,02 | 13,91 | 6,27 |
| Chlor | 16,48 | 16,44 | 19,43 | — | | 12,28 | 13,58 |
| Summa | 35,95 | 35,08 | 31,96 | — | | 26,19 | 19,85 |

II. Die Asche der *Rüben* enthielt 14,68 p. C. Kohlensäure; der Gehalt an Chlor ward nicht bestimmt.

## Abtheilung A.

I. *Blätter.*

| Die Asche No. enthielt | 1. | 3. | 5. | 7. | 8. |
|---|---|---|---|---|---|
| An Kohlensäure | 17,20 | 15,00*) | 12,78 | 11,78 | 8,79 |
| „ Chlor | 17,97 | 21,07 | 17,37 | 15,16 | 11,36 |
| Summa | 35,17 | 36,07 | 30,15 | 26,94 | 20,15 |

II. Die *Rüben*

enthielten in ihrer Asche 17,34 p. C. Kohlensäure; das Chlor ward nicht bestimmt.

Im Vorübergehen sei bemerkt, dass die Blattaschen in beiden Tabellen entschieden eine Abnahme der Kohlensäuregehalte von dem untersten Cyclus nach den Herzblättern hin zeigen und dass eine ähnliche absteigende Reihe auch für die Summen von Kohlensäure und Chlor sich geltend macht, obwohl sie für das Chlor allein weniger ausgeprägt ist. Die Unregelmässigkeiten der Chlorprocente haben ihren Grund in der bemerkten Zersetzbarkeit der Chlormetalle durch erhitzte und verbrennende organische Substanzen; wir kommen später auf diesen Punkt zurück.

Die überstehenden Summen von Kohlensäure und Chlor sind ohne Weiteres noch nicht für eine Correction der Aschenprocente verwendbar; da das Chlor, welches bei der Veraschung sich verflüchtigt hat, in den Aschen durch Sauerstoff vertreten worden ist, so müssen wir das durch Rechnung zu eliminirende Chlor gleichfalls durch sein Aequivalent Sauerstoff ($\frac{8}{35,5}$ Theile auf 1 Th. Chlor) ersetzen. Die dem Chlor äquivalenten Mengen Sauerstoff betragen:

*Für die Blätter der Abtheilung A*

| bei Nummer | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|
| Sauerstoff | 3,71 | 3,71 | 4,38 | 2,77 | 3,06 |
| gegen Chlor | 16,48 | 16,44 | 19,43 | 12,28 | 13,58 |

*Für die Blätter der Abtheilung B*

| bei Nummer | 1. | 3. | 5. | 7. | 8. |
|---|---|---|---|---|---|
| Sauerstoff | 4,05 | 4,75 | 3,91 | 3,41 | 2,56 |
| gegen Chlor | 17,97 | 21,05 | 17,37 | 15,16 | 11,36 |

Ziehen wir diese Sauerstoffzahlen ab von den Summen der Chlor- und Kohlensäureprocente, so kommen wir zu folgenden Differenzen:

*) Als Mittel der Versuchswerthe von No. 1 und 5.

*Für die Blätter der Abtheilung A*

| bei Nummer | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|
| Summen | 35,95 | 35,08 | 31,96 | 26,19 | 19,85 |
| Sauerstoff | 3,71 | 3,71 | 4,38 | 2,77 | 3,06 |
| Differenz | 32,24 | 31,37 | 27,58 | 23,42 | 16,79 |

*Für die Blätter der Abtheilung B*

| bei Nummer | 1. | 3. | 5. | 7. | 8. |
|---|---|---|---|---|---|
| Summen | 35,17 | 35,07 | 30,15 | 26,94 | 20,15 |
| Sauerstoff | 4,05 | 4,75 | 3,91 | 3,41 | 2,56 |
| Differenz | 31,12 | 31,32 | 26,24 | 23,53 | 17,59 |

Die gezogenen Differenzen zeigen an, um wie viel Procent die Aschengehalte zu hoch angegeben sind, wir nähern uns dem wahren Verhältniss der Aschengehalte bedeutend, wenn wir ihre in den frühern Tabellen befindlichen Zahlen mit $\frac{100 - d}{100}$ (d gleich der erwähnten Differenz) multipliciren, und mit Hülfe dieser Rechnung gelangen wir zu folgenden Werthen für die Aschen der untersuchten Pflanzentheile.

Abtheilung A.

I. Die *Blätter* enthalten Asche in 100 Theilen:

| Bei Nummer | Frisch. | Wasserfrei. |
|---|---|---|
| 1 | 1,137 | 15,27 |
| 2 | 1,076 | 13,21 |
| 3 | 0,918 | 9,93 |
| 4 | 0,973 | 9,12 |
| 5 | 1,843 | 15,86 |

Die Blätter 1 — 4 enthalten auf 100 Theile Substanz im Mittel Asche:

| | | |
|---|---|---|
| | 1,049 | 12,49 |

Die Blätter 1 — 5 aber:

| | | |
|---|---|---|
| | 1,165 | 13,14 |

II. Die *Rüben* enthalten, nach Abzug der Kohlensäure, in 100 Theilen:

| | | |
|---|---|---|
| | 1,066 | 10,70 |

Abtheilung B.

I. Die *Blätter* enthalten Asche in 100 Theilen:

| Bei Nummer | Frisch. | Wasserfrei. |
|---|---|---|
| 1 | 2,00 | 21,86 |
| 3 | 1,56 | 15,37 |
| 5 | 1,36 | 9,24 |
| 7 | 1,30 | 8,41 |
| 8 | 1,32 | 8,76 |
| Im Mittel | 1,605 | 15,42 |

II. Die *Rüben* enthalten, nach Abzug der Kohlensäure, Asche in 100 Theilen:

| | | |
|---|---|---|
| | 0,876 | 5,53 |

Ausser Chlor und Kohlensäure hat man für mehrere Aschen auch die Schwefelsäure bestimmt, um nöthigenfalls auch diese Zahlen als Correction für die Aschenprocente zu benutzen; da man den Gehalt einer Pflanze an Schwefel nie (kaum annähernd) vollständig in der Pflanzenasche wiederfindet, so ist die Schwefelsäure der Aschen wohl auch unter die variablen Bestandtheile zu rechnen, allein wenn der Gehalt der Asche an Schwefelsäure kaum über 3 p. C. und kaum unter 2 p. C. beträgt, so kann man von einer Correction der Aschenprocente bei den Runkelrübenblättern getrost absehen.

Nehmen wir darum die in den letzten Tabellen aufgeführten Aschenprocente unserer Pflanzentheile als der Wahrheit möglichst nahe kommend an und mustern wir jetzt die Resultate, zu welchen uns die chemische Analyse geführt hat, in der Weise, dass wir unsere Betrachtung nicht nur auf die Procentgehalte und die nach der Zusammensetzung zu berechnenden wahren Erträge der geernteten Runkelrüben, sondern auch gleichzeitig auf das Verhältniss des gegenwärtigen Versuchs zu dem früheren (über den Einfluss des Abblattens der Rüben u. s. w.) ausdehnen; wir beginnen mit den Procentalzahlen.

### Gegenseitige Beziehungen der Procentalzahlen.

I. *Blätter.*

Unter den Bestandtheilen der Blätter wurde zuerst ermittelt der *Wassergehalt* und die Menge der *Trockensub-*

stanz. Das Wasser nimmt für die Abtheilung A wie für B von den älteren nach den jüngeren Blättern hin um 4,17 bis 4,5 p. C. der Blätter ab, während die Trockensubstanz auf das Anderthalbfache des Minimum sich erhöht; die Blatternte vom 13. September enthält nur vier Fünftel der Trockensubstanz, welche in der Ernte vom 30. October auftritt.

Gleiches beobachteten wir vor 2 Jahren.

In den Rohzahlen der *Asche* bemerken wir bei beiderzeitigen Ernten eine Abnahme nach den jüngeren Blättern hin, welche besonders entschieden bei der Berechnung auf Trockensubstanz hervortritt. Die nachgewachsenen Blätter A 5 besitzen einen sehr hohen Aschengehalt, was darauf hinzudeuten scheint, dass die Natur in ihnen eine Neubildung der geraubten älteren Blattorgane versucht hat. Die Blätter B liefern mehr Asche als die Blätter A — man fühlt sich geneigt, a priori das Gegentheil zu erwarten.

Die Abnahme der Asche in den jüngeren Blattgebilden ist früher bereits beobachtet worden.

Durch Correction der Aschen nach ihren Gehalten an Kohlensäure und Chlor werden die Gegensätze der ältern und jüngern Blätter in Bezug auf Aschenprocente etwas gemildert, während dem entgegen die Aschenzunahme in den nachgewachsenen Blättern A 5 um so schroffer hervortritt.

II. *Rüben.*

Conform mit den früheren Wahrnehmungen finden wir die geblatteten Rüben reicher an Wasser und Asche, ärmer an Trockensubstanz und Zucker.

**Absolute Erträge, berechnet auf wasserfreie Substanz.**

Abtheilung A.

I. *Blätter.*

Aus den früheren Angaben berechnet sich der Ertrag an *Trockensubstanz* zu

95,48 × 8,39 = 801 Grm. für 1—4 } bei 11 Runkel-
und 113,28 × 8,86 = 1008 „ „ 1—5 } rüben;

die Menge der darin enthaltenen *Asche*, wenn frei von Kohlensäure und Chlor, zu

95,48 × 1,049 = 100 Grm. für 1—4 } bei 11 Runkel-
und 113,28 × 1,165 = 132 „ „ 1—5 } rüben.

II. Die *Rüben*

enthielten an *Trockensubstanz*

101,55 × 10,04 = 1020 Grm.

und an *Asche*, frei von Kohlensäure,

101,55 × 1,066 = 108 Grm.

III. *Blätter und Rüben zusammen*

enthielten Trockensubstanz 2028 Grm.
und Asche 240 „

Abtheilung B.

I. Die *Blätter*

enthielten an *Trockensubstanz*

83,87 × 10,41 = 873 Grm.

an *Asche*, frei von Chlor und Kohlensäure,

83,87 × 1,605 = 134 Grm.

II. Die *Rüben*

an *Trockensubstanz*

89,57 × 15,91 = 1425 Grm.,

an *Asche*, frei von Kohlensäure,

89,57 × 0,876 = 78 Grm.

III. *Blätter und Rüben zusammen*

an *Trockensubstanz* 2298 Grm.
an *Asche* 212 „

**Bilanz.**

*Die ungeblatteten Rübenindividuen haben im Ganzen mit weniger Aschenkörpern mehr Trockensubstanz producirt, als die völlig entblätterten und überdies die Trockensubstanz im überwiegenden Grade als Wurzelfleisch.*

Bis hierher unterscheidet sich die Arbeit, deren Einzelheiten ich eben mittheilte, im Erfolg nicht erheblich von meiner frühern Untersuchung über den Einfluss des

Blattens auf die Vegetation der Runkelrüben: im Wesentlichen bringt sie Bestätigung und Bestimmtheit für das Frühere, aber ich glaubte hierdurch, selbst dann, wenn im Obigen nichts Neues zu finden wäre, die Veröffentlichung der mehr nebenher gewonnenen analytischen Ergebnisse hinlänglich gerechtfertigt. Im nächsten Abschnitt werden wir die Zusammensetzung der Mineralstoffe kennen lernen, welche die Runkelrübenblätter in den verschiedenen Stadien ihrer Entwicklung aus dem Ackerland aufgenommen und als Asche bei der Verbrennung der organischen Substanz hinterlassen haben.

---

# LXXXI.

# Analysen verschiedener gesalzener Fleischsorten aus Amerika.

Von

**J. Girardin.**

*(Compt. rend. t. XLI, 1855. (No. 19.) p. 746.)*

Zur Feststellung des Nahrungswerthes und des relativen Werthes des frischen und gesalzenen Fleisches machte ich in Verbindung mit den Herren Canneaux und Thorel im Hospital zu Rouen folgende Versuche.

1) Es wurden von inländischem Schlachtfleisch und von gesalzenem amerikanischen Ochsenfleisch mit oder ohne Gemüse nach der gewöhnlichen Art Fleischgerichte dargestellt und folgende Resultate dabei erhalten:

A. 950 Grm. frisches Ochsenfleisch, mittlerer Qualität, ohne Knochen, gaben nach dem Kochen mit 750 Grm. Gemüsen und 50 Grm. Salz:

650 Grm. ausgekochtes Fleisch, das im trocknen Zustande 200 Grm. wog; 100 Grm. Fett und 2,250 Kilogrm. Fleischbrühe, die 80 Grm. getrockneten Rückstand enthielt.

Gekochtes Fleisch und Bouillon hatten guten Geschmack.

B. 950 Grm. gesalzenes, amerikanisches Ochsenfleisch, das 12 Stunden in 6 Liter Wasser gelegen hatte, welches einigemal erneuert worden war und dann während 5 Minuten in 6 Liter neuem Wasser gekocht worden war, gab mit 750 Grm. Gemüse und 50 Grm. Salz gekocht:

750 Grm. Fleisch, das getrocknet 220 Grm. wog, Spuren von Fett und 2,250 Kilogrm. Bouillon, welche 85 Grm. getrockneten Rückstand enthielt.

Das gekochte Fleisch war im Aeussern stark braun, im Innern lebhaft rosenroth gefärbt.

Die Bouillon durchsichtig, stärker gesalzen und der von Kalbfleisch ähnlich.

2) 1 Kilogrm. inländischer Speck und 1 Kilogrm. amerikanischer Speck wurden vergleichungsweise mit Gemüsen (Kohl, Carotten, Rüben) gekocht, es wog nach dem Kochen:

der getrocknete inländische Speck 770 Grm.,
„ „ amerikan. „ 530 „

Der inländische Speck hatte einen angenehmeren Geschmack als der amerikanische.

3) Stellte ich Analysen verschiedener Fleischsorten an und erhielt dabei folgende Resultate:

## A. Ungekochtes Fleisch, frisch und getrocknet.

| | Inländisches Ochsenfleisch. | | Gesalzenes Ochsenfleisch a. Amerika. | | Inländischer Speck. Fett und mager. | | Gesalzener amerik. Speck. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Frisch. | Getrocknet bei 100°. | Aus den Tonnen. | Getrocknet bei 100°. | Frisch. | Getrocknet bei 100°. | Aus den Tonnen. | Getrocknet bei 100°. |
| Wasser | 75,90 | — | 49,11 | — | 69,55 | — | 44,06 | — |
| Fibrin, Zellgewebe | 15,70 | 65,14 | 24,82 | 48,78 | 9,53 | 31,30 | 21,28 | 38,03 |
| Fett | 1,01 | 4,19 | 0,18 | 0,35 | 11,77 | 38,65 | 7,01 | 12,53 |
| Albumin | 2,25 | 9,34 | 0,70 | 1,38 | 3,20 | 10,51 | 0,40 | 0,71 |
| Extractivstoffe | 2,06 | 8,55 | 3,28 | 6,44 | 3,45 | 11,33 | 3,91 | 6,99 |
| Lösliche Salze | 2,95 | 12,24 | 21,07 | 41,39 | 1,64 | 5,39 | 22,82 | 40,78 |
| Verlust | 0,13 | 0,54 | 0,84 | 1,66 | 0,86 | 2,82 | 0,52 | 0,96 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| Phosphorsäure in 100 Theilen | 0,222 | 0,925 | 0,168 | 1,216 | 0,551 | 1,812 | 0,332 | 0,594 |
| Stickstoff „ „ „ | 3,09 | 12,578 | 4,62 | 9,101 | 3,733 | 12,261 | 3,20 | 5,73 |
| Chlornatrium „ „ „ | 0,489 | 2,03 | 11,516 | 22,63 | 0,496 | 1,63 | 11,605 | 20,738 |

## B. Mit Salz und Gemüsen gekochte Fleischsorten.

| | Fleisch aus dem Schlachthaus. | | Gesalzenes Fleisch aus Amerika. | |
|---|---|---|---|---|
| | Abgetropft. | Getrocknet bei 100°. | Abgetropft. | Getrocknet bei 100°. |
| Wasser | 6,90 | — | 6,80 | — |
| Salze | 2,20 | 2,363 | 4,40 | 4,721 |
| Organische Bestandtheile | 90,90 | 97,637 | 88,80 | 95,279 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| Phosphorsäure in 100 Th. | 0,269 | 0,289 | 0,802 | 0,86 |
| Stickstoff „ „ „ | 10,67 | 11,460 | 11,818 | 12,680 |
| Chlornatrium „ „ „ | 0,479 | 0,515 | 1,775 | 1,90 |

## C. Wässriger Auszug verschiedener Fleischsorten.

| | Fleisch aus dem Schlachthaus. | | Gesalzenes Fleisch aus Amerika. | |
|---|---|---|---|---|
| | Mit Salz getr. b. 100°. | Ohne Salz getr. b. 100°. | Mit Salz getr. b. 100°. | Ohne Salz getr. b. 100°. |
| Wasser | — | — | — | — |
| Salze | 43,083 | 12,13 | 42,122 | 16,454 |
| Organische Bestandtheile | 56,917 | 87,87 | 57,878 | 83,546 |
| | 100,000 | 100,00 | 100,000 | 00,000 |
| Phosphorsäure in 100 Th. | 1,003 | 1,52 | 1,65 | 2,21 |
| Stickstoff „ „ „ | 3,511 | 2,868 | 3,151 | 3,508 |
| Chlornatrium „ „ „ | 38,352 | 1,333 | 35,15 | 5,6027 |

## D. Salzlake, in welcher gesalzenes Ochsenfleisch aus Amerika gelegen hatte.

Ein Liter dieser stark braun gefärbten Lake enthielt:

| | |
|---|---|
| Wasser | 622,250 |
| Albumin | 12,300 |
| Andere organische Bestandtheile | 34,050 |
| Phosphorsäure | 4,812 |
| Chlornatrium | 290,071 |
| Andere Mineralsalze | 36,517 |
| | 1000,000 |
| Stickstoff in 100 Theilen getrockn. Rückstand | 2,669 |

Aus den Resultaten dieser Analysen folgt:

1) **100** Gewichtstheile der Fleischsorten, wie sie zur Consumtion kommen, enthalten:

| | Inländ. Fleisch. | Amerik. Fleisch. |
|---|---|---|
| Wasser | 75,90 | 49,11 |
| Trockne Substanz | 24,10 | 50,89 |
| | 100,00 | 100,00 |

Inländisches Fleisch enthält also nur $^1/_4$ seines Gewichts an nützlichen Bestandtheilen, während amerikanisches Fleisch davon die Hälfte seines Gewichts enthält. Unter diesen nützlichen Bestandtheilen sind enthalten an:

| | Inländ. Fleisch. | Amerik. Fleisch. |
|---|---|---|
| Stickstoff | 3,031 | 4,631 |
| Phosphorsäure | 0,2229 | 0,618 |

Mithin sind bei gleichen Gewichten Stickstoff **1,6** und Phosphorsäure **0,396** im amerikanischen Fleisch mehr enthalten.

2) Hinsichtlich des Kostenpunktes ist zu bemerken: **950** Grm. inländisches Ochsenfleisch mit **750** Grm. Gemüsen und **50** Grm. Salz gekocht, kosteten zusammen **1,935** Frcs. und gaben:

| | | |
|---|---|---|
| 650 Grm. gekochtes, abgetropftes Fleisch, welches enthielt | 69,35 Grm. Stickst. | |
| und 2250 „ Bouillon, diese enthielt | 2,80 „ „ | |
| | 72,15 Grm. Stickst. | |

Die gleichen Quantitäten an amerikanischem gesalzenen Fleisch, Gemüse und Salz gaben:

| | | |
|---|---|---|
| 750 Grm. gekochtes, abgetropftes Fleisch, welches enthielt | 88,63 Grm. Stickst. | |
| und 2280 „ Bouillon, welche enthielt | 2,67 „ „ | |
| | 91,30 Grm. Stickst. | |

für **1,270** Frcs.

1 Grm. Stickstoff kommt daher im frischen Fleisch auf **26,8** Centim. und im amerikanischen auf **13,9** „ zu stehen, wobei nur die Frage übrig bleibt, ob das in Berührung mit dem Salze verhärtete Fleisch, welches eines Theils seiner schmeckenden Bestandtheile beraubt ist, die so wesentlich zur vollständigen Assimilation der Nahrung beitragen, eben so gut ernährend wirkt, als das unveränderte Fleisch.

3) Bei Vergleichung beider Specksorten ergiebt sich, dass in 100 Th. enthalten sind:

| | Inländ. Speck. | Amerikan. Speck. |
|---|---|---|
| Wasser | 69,55 | 44,06 |
| Trockensubstanz | 30,45 | 55,94 |
| | 100,00 | 100,00 |

Der amerikanische Speck enthält also etwas mehr als die Hälfte seines Gewichts an nützlichen Substanzen. Der inländische etwas mehr als ein Drittel.

In Letzterem sind enthalten:

| | Inländ. Speck. | Amerikan. Speck. |
|---|---|---|
| Stickstoff | 3,733 | 3,205 |
| Phosphorsäure | 0,551 | 0,332 |

Inländischer Speck enthielt also bei gleichem Gewicht 0,528 Stickstoff und 0,219 Phosphorsäure mehr, als amerikanischer Speck.

Da 1 Kilogrm. inländischer Speck 1,80 Frcs. und 1 Kilogrm. amerikanischer 1,40 Frcs. kostet. so kommt. 1 Grm. Stickstoff im ersteren auf 20 Centimes, 1 Grm. im amerik. dagegen auf 49 Cts. zu stehen.

4) Die Analyse der Salzlake, in welcher amerikan. Fleisch gelegen hatte, zeigte, dass letzteres eine sehr grosse Menge seiner nährenden Bestandtheile verloren hatte.

Nach Liebig enthält die Lake $^1/_3$ bis zur Hälfte der im frischen Fleisch enthaltenen Flüssigkeit, der Flüssigkeit, welche den besten Bestandtheil der Bouillon bildet. Das Einsalzen bringt also fast dieselbe Wirkung wie das Auskochen hervor, es vermindert den Nahrungswerth des Fleisches. Es ist demnach das Einsalzen nicht die vortheilhafteste Methode zur Aufbewahrung des Fleisches und man müsste ein anderes Verfahren aufsuchen, um das amerikanische Fleisch nach Europa einzuführen. Ein halbes Kochen, unter günstigen Umständen, Ueberziehen mit einer Gallertlösung, die man dann an der Sonne oder in einem Ofen durch Luftzug trocknen liesse, um das Fleisch mit einer schützenden Decke zu überziehen, würde gewiss bessere Dienste leisten.

# LXXXII.

# Ueber Kalksuperphosphat oder schwefelsaures Knochenmehl.

Von

**Dr. Alexander Müller.**

Unter allen concentrirten Düngemitteln, den Peruguano kaum ausgenommen, verdient die Knochensubstanz am höchsten geschätzt zu werden; die Knochen liefern unseren Feldern, was sie meist am nöthigsten bedürfen, Phosphorsäure und Stickstoff; sie sind ein Produkt unsers Vaterlandes und können bei allseitiger Sparsamkeit und Aufmerksamkeit in hinlänglicher Quantität und Billigkeit dem Landwirth beschafft werden. Hierauf besonders und weitläufiger aufmerksam machen, würde Eulen nach Athen tragen heissen; dagegen wird das Wie der passendsten Zubereitung und Verwendung der Knochensubstanz für ackerbauliche Zwecke noch oft ein dankbarer Gegenstand der Besprechung sein. Einen kleinen Beitrag zur Lösung der Frage: wie erzeugt man das wirksamste und billigste Düngemittel aus Knochen? erlaube ich mir im Folgenden zu geben.

So alt die Benutzung der Knochen zur Düngung der Felder und so alt die Erfahrung von der Schwerverweslichkeit derselben im frischen unveränderten Zustand, so hat man doch erst in neuerer Zeit allgemeiner sich bemüht, durch besondere Behandlung der Knochen vor ihrer Aufbringung auf den Acker eine höhere und schneller eintretende Rente sich zu sichern; man begnügte sich zuerst, die Knochen ohne weiteres gröblich zu zerschlagen, man zog später eine vorausgehende Gährung, um die Zähigkeit des Knorpels zu beseitigen, zu Hülfe; man bediente sich ferner als vollkommnerer Zerkleinerungsmittel verschiedenartiger Stampfen und Mühlen; in Gegenwart machen sich das *schwefelsaure Knochenmehl* und das *staubfeine Knochenmehl aus gedämpften Knochen* den Rang streitig, während beide dem früheren Knochenmehl, einer weniger

mehlartigen, als vielmehr grob- bis feinsplittrigen Masse, unbestritten weit vorzuziehen sind. Beide besitzen bei guter Zubereitung einen grossen Reichthum an düngenden Stoffen, beide befinden sich in einem Zustand höchst feiner Zertheilung, in welchem sie alsbald von den Pflanzen assimilirt werden können; bei gleicher Güte der Präparate entscheidet über die Vorzüglichkeit des einen oder andern fast nur der Preis.

Mit der Darstellung des *gedämpften Knochenmehls* hat die Chemie wenig zu thun; das Dämpfen ist ein zu einfacher Process, wozu es keiner tiefen chemischen Kenntnisse bedarf, genug, dass vielfache Analysen dargethan haben, dass die Knochen während des Dämpfens hauptsächlich nur Fett, Leimsubstanz dagegen wenig verlieren. Wenn es daher die Aufgabe der Chemie höchstens ist, in anderer schneller fördernder und gewinnreicherer Weise die Cohäsion der Knochen zu mindern, so ist es vorwaltend Sache der Mechanik, das gedämpfte Knochenmehl in feinstes Pulver zu verwandeln, und in der That leisten jetzt einige Mühlen Erstaunliches.

Wenn es nun auch durch vielseitige Erfahrungen praktischer Landwirthe über allen Zweifel erhaben ist, dass gedämpftes Knochenmehl in ziemlich kurzer Zeit von den Pflanzen assimilirt werden kann, so verdient doch immer noch das schwefelsaure Knochenmehl die vollste Beachtung, und zwar so lange, bis die Fabriken die erstere Art Düngematerial in einer dem allgemeinen Bedarf genügenden Menge und dazu billiger und leichter löslich als das schwefelsaure Präparat darzustellen vermögen.

Die Vortheile, welche die Behandlung der Knochensubstanz mit Schwefelsäure verspricht, sind hauptsächlich darin zu finden, dass der in den Knochen enthaltene phosphorsaure Kalk in eine leichter lösliche Verbindung übergeführt wird, und dass hiermit zugleich eine mechanische Auflockerung des Knochengewebes verbunden ist.

Leider sind diese Vorzüge des schwefelsauren Knochenmehls bei fast den meisten im Handel vorkommenden Sorten, wie ich mich durch eigne Analysen und diejenigen meiner Herren Collegen überzeugt habe, rein illusorische,

denn entweder ist nur der feinere Theil eines groben Knochenmehls in Superphosphat verwandelt, während die gröberen Splitter, welche man eben aufschliessen wollte, der Einwirkung der Säure entgangen sind, oder man hat zwar das ganze Knochenmehl mit überschüssiger Säure durchtränkt, aber das saure Phosphat durch Vermengen mit gelöschtem Kalk oder Seifensiederausschlag wieder in das schwerlösliche Neutralsalz zurückgeführt und dadurch für schweres Geld nur eine mechanische Zertheilung mit Zugabe eines bedeutenden Ballastes bewirkt. Ein geringerer Vorwurf trifft diejenigen Fabrikanten, welche den sauren Knochenbrei mit Braunkohlenklein oder Torfmulm austrocknen und pulverisirbar machen, obgleich sie neben einem nicht unbeträchtlichen Aufwand von Schwefelsäure ihr Düngemittel verdünnen und für weiteren Transport das Gewicht allzu sehr erhöhen. Das rationellste Verfahren, was bisher zur Anwendung gekommen ist, besteht jedenfalls darin, dass man den mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure dargestellten Knochenteig mit sonst unverwendbarer Knochenkohle zusammenknetet und austrocknet; es liegt aber in der Natur der Sache, dass ein derartiges Produkt nur von wenigen Fabriken und in bei weitem nicht ausreichender Menge in den Handel gebracht werden kann, und es beschränkt sich diese Fabrikation nur auf die Distrikte der Zuckerfabriken.

Frei von dieser Beschränkung und in den Resultaten mindestens eben so günstig ist folgende Methode, welche ich, gestützt auf chemische Principien und Laboratoriumversuche, vorzuschlagen mir erlaube.

Der Uebergang eines Düngemittels in die Pflanzenleiber kann nur statthaben, wenn das Düngemittel im elastisch oder tropfbar flüssigen Zustand sich befindet; die Knorpelsubstanz der Knochen kann beiderlei Zustand durch Einwirkung der atmosphärischen und terrestrischen Einflüsse annehmen.

Die Verwandlung erfolgt leicht und schnell, wenn die Angriffspunkte zahlreich, wenn die Zertheilung und Oberfläche bedeutend sind, wir haben nicht nöthig, diesen Punkt weiter zu beleuchten.

Den anorganischen Bestandtheilen der Knochen steht nur eine wässerige Auflösung bevor; der quantitativ und qualitativ wichtigste von ihnen ist der phosphorsaure Kalk und den wollen wir etwas schärfer ins Auge fassen. Durch vielfache Analysen ist es dargethan, dass die Zusammensetzung des fraglichen Phosphates durch 3 Aequivalente Kalk (3CaO) auf 1 Aequivalent Phosphorsäure ($PO_5$) ausgedrückt wird; andererseits hat Bischoff gezeigt, dass man diesem Salz, um es in Wasser zu lösen, 2 Aequivalente Kalk durch andere hinzugebrachte Säuren entziehen muss, was mir eigene Versuche bestätigt haben. In der Ackerkrume wird der neutrale phosphorsaure Kalk der Knochen durch kohlensäurehaltiges Wasser gelöst, indem auf 1 Aequivalent Phosphat mindestens 4 Aequivalente Kohlensäure ($CO_2$) einwirken und ausser saurem phosphorsauren Kalk [$(HO)_2, CaO, PO_5$] 2 Aequivalente doppelkohlensauren Kalk ($CaO, 2CO_2$) bilden; es ergiebt sich aus dieser Betrachtung zugleich, wie die Auflösung des neutralen Kalkphosphats selbst unter sonst günstigen Verhältnissen im Ackerboden nur langsam erfolgen kann, denn, wenn man die Aequivalente auf absolute Zahlen überrechnet und berücksichtigt, dass bei gewöhnlicher Sommertemperatur das Wasser kaum $^1/_{600}$ seines Gewichts Kohlensäure enthält, so sind für 1 Kilogramm neutrales Kalkphosphat 300 bis 400 Kilogramm oder Liter kohlensäurehaltiges Wasser nöthig. Damit diese Lösung, welche in Wirklichkeit durch mannigfache Umstände noch erschwert wird, in kürzerer Zeit sich vollende, würde man in für die Pflanzenwelt erspriesslicher Weise Salpetersäure anwenden. Freilich mag der Geldaufwand ein zu grosser sein, als dass er durch den Erfolg gedeckt werden könnte. Man hat deshalb Versuche mit Salzsäure angestellt, ist aber, da diese mehrere Unannehmlichkeiten verursacht, allgemein bei der Schwefelsäure stehen geblieben.

Zur völligen Auflösung von 155 Theilen Kalkphosphat [$(CaO)_3, PO_5$] sind 98 Theile Schwefelsäurehydrat ($SO_3, HO$) oder etwa 104 Theile der etwas Wasser haltenden englischen Schwefelsäure oder etwa 90 Theile rauchende Schwefelsäure (Vitriolöl) nöthig; nach der Annahme, dass

die Knochen, Röhrenstücke mit Gelenkstücken und Knorpeln, durchschnittlich 55 bis 60 p. C. Asche geben und darin 50 p. C. Kalkphosphat enthalten, berechnen sich auf 100 Kilogrm. Knochenmehl (mit Berücksichtigung des kohlensauren Kalks) höchstens 36 Kilogrm. gewöhnliche englische Schwefelsäure.

Müssen wir nach dieser Aufstellung schon die Quantität Schwefelsäure, welche manche englische Fabriken bis zu 50 p. C. des Knochenmehls anwenden, als eine übermässige, das Düngematerial nutzlos vertheuernde ansehen, so werden wir eine fernere Reduction der Säure einführen dürfen, sobald es uns gelingt, die Säure nur oder doch vorerst auf den Theil des Knochenmehls einwirken zu lassen, welcher der Auflösung im Ackerboden am längsten widerstehen würde, d. i. auf die groben Knochensplitter.

Nach dem gewöhnlichen Verfahren geschieht gerade das Gegentheil von dem eben als Ziel Aufgestellten; indem das ganze zu präparirende Knochenmehl auf einmal oder nach und nach mit der Schwefelsäure behandelt wird, verwandeln sich die Staubtheilchen zuerst in Superphosphat und dann erst proportional ihrer Grösse die übrigen Theile, die Splitter, von denen die grössten unberührt bleiben. Ich weiss dagegen nur ein Mittel, aber eins, was unfehlbar ist. *Man scheide das Mehl der Knochenmühlen durch 3 Siebe oder mehr in Mehl, dessen Theilchen unter 1 Millimeter, in ein anderes, dessen Körnchen unter 2 Millimeter, und solches, dessen Splitter über 2 Millimeter Durchmesser haben u. s. w., man behandle die gröbsten Splitter zuerst mit der gesammten Menge Schwefelsäure und die übrigen Theile des Mehls vereinige man mit dem gewonnenen Brei in der Reihenfolge der zunehmenden Feinheit.*

Die Berechnung der anzuwendenden Menge Schwefelsäure hat hier nicht Rücksicht zu nehmen auf die Gesammtheit des Knochenmehls, sondern nur auf die Theile, welche einer Aufschliessung bedürfen; als solche sind die Knochensplitter über 2 Millimeter kleinstem Durchmesser ohne Zweifel zu nennen; ohne Zweifel gehört nicht dazu das durch Maschen von 1 Millimeter Weite gegangene Mehl, die zwischenliegenden Theile je nach Umständen,

Wenn ausgesiebt worden von 100 Kilogrm. Mehl 40 Kilogrm. gröbste Splitter, so genügen für deren Aufschliessung sicher 15 Kilogrm. englische Schwefelsäure und wendet man 25 Kilogrm. an, so verbleibt noch überschüssige Schwefelsäure für 26 Kilogrm. feinere Splitter.

Mit englischer Schwefelsäure allein lässt sich nicht wohl arbeiten, es bedarf eines Zusatzes von Wasser; und es ist dieser auch recht wohl statthaft, da 155 Theile neutrales Kalkphosphat nach der Umwandlung in Superphosphat mindestens 20 Theile Wasser in den festen Zustand überführen, da die gleichzeitig entstehenden 136 Theile schwefelsauren Kalks 36 Theile Wasser zu verdichten vermögen, die englische Schwefelsäure aber in 100 Theilen nicht viel mehr als 20 Theile Wasser den Elementen nach enthält, und da endlich etwas Wasser als hygroskopisches unsichtbar, anderes bei der Erwärmung während der Operation sich verflüchtigt, so ist es erlaubt, Wasser bis zum halben Gewicht der Schwefelsäure zur Anwendung zu bringen, demnach auf 25 Kilogrm. englischer Schwefelsäure 12 bis 13 Liter Wasser.

Ich halte es für vortheilhaft, das Wasser erst dann, nachdem die gröbsten Knochensplitter mit englischer Schwefelsäure durchtränkt sind, in kleinen Portionen und unter fleissigem Umrühren zuzugiessen, da solcher Weise die Mischungswärme der Aufschliessung zu gute kommt. Aeussere Erwärmung ist nicht nöthig; nach 24stündigem Stehen sind die Knochensplitter vollkommen durchweicht und lassen sich mit dem Finger zerdrücken. Man knetet jetzt die feineren Knochensplitter mit dem Teig zusammen, lässt abermals eine Zeit lang, einige Tage, ruhen und vermischt das Präparat endlich mit dem zurückgehaltenen Mehl, welches die noch merkbare Feuchtigkeit allmählich beim Lagern in trocknen Räumen zum Verschwinden bringt. Es kann durch vermehrten Wasserzusatz das Durchkneten der Masse erleichtert werden, wenn die Einrichtungen einer Fabrik der Art sind, dass man über billig zu heizende Trockenräume zu verfügen hat.

Bei Behandlung von 100 Kilogrm. Knochenmehl in der angegebenen Weise mit 25 Kilogrm. englischer Schwe-

felsäure und 13 Kilogrm. Wasser werden etwa 130 Kilogrm. Kalksuperphosphat erzeugt; es sind diese freilich theurer als ein gleiches Gewicht der gebräuchlichen schwefelsauren Knochenmehlpräparate, wirken aber auch so viel als 200 bis 300 Kilogrm. der letzteren Sorten, und sind deshalb auch, ausser der leichteren Transportabilität, verhältnissmässig billiger.

Im äussern Ansehen erscheint das Produkt als weisslich-graue krümlige bis pulverige Masse; an trockner Luft wird es durchaus nicht feucht; für den Geschmack ist es kaum merkbar sauer; die Aufbewahrung kann deshalb recht wohl in leinenen Säcken geschehen.

Die Vorzüge des beschriebenen Verfahrens für die Aufschliessung des gewöhnlichen Knochenmehls den gebräuchlichen Methoden gegenüber finde ich im Folgenden:

1) Die Säure wirkt auf den Theil am kräftigsten ein, der am schwersten löslich ist;

2) es genügt deshalb eine sehr geringe Menge der Schwefelsäure, welche unter gewöhnlichen Verhältnissen durch stärkere Erzeugung werthlosen Gypses unnöthig verschwendet wird und die Anwendung des Kalksuperphosphats zu kostspielig macht;

3) man umgeht die unnöthige Erhöhung des Gewichts und bedingt dadurch die Möglichkeit eines weiteren Transportes.

---

# LXXXIII.

## Notizen.

### 1) *Ueber die Bewegung schwimmender Krystalle einiger organischer Säuren.*

Von A. Schefczik,
Telegraphen-Ingenieur der Nordbahn.

(A. d. Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt. 1855. IV. Jahrg. No. 2.)

Die Krystalle der Bernsteinsäure und der auf trocknem Wege dargestellten Benzoësäure zeigen, wenn sie auf die

Oberfläche reinen Wassers geworfen werden, eigenthümliche Bewegungen. Bei der Benzoësäure ist der Hauptcharakter der Bewegung die Rotation um einen bald innerhalb, bald ausserhalb des Krystalls liegenden Punkt. Bei der Bernsteinsäure ist diese Rotation abwechselnd mit gradlinigen, stossweise erfolgenden Bewegungen, ähnlich dem Treiben der Wasserspinnen an sonnigen Sommertagen.

Bemerkenswerth ist die Kraft, mit welcher manche auf das Wasser gestreute Körper, z. B. *Semen lycopodii*, von den bewegten Krystallen mitgerissen werden, und noch bemerkenswerther der Umstand, dass fast plötzlich alle Bewegung aufhört, wenn man einen Finger der blossen Hand in das Wasser taucht.

Schüttet man von dem Wasser, worin die Krystalle zum Stillstehen gebracht wurden, einen Theil weg, so fängt ihre Bewegung mit erneuerter Kraft wieder an und dauert, wenn keine weitere Störung eintritt, bis zur Auflösung der Krystalle fort. Dass diese Bewegung eine Folge der Auflösung durch das Wasser sei und aus einseitigen Angriffen des Lösungsmittels auf die Krystalle direct hervorgehe, dürfte *a priori* geschlossen werden, dass aber das Verhalten dieser Krystalle durch die Berührung des Wassers so modificirt werde, dass bei der Fortdauer der Auflösung die Bewegung der Krystalle aufhört, verdient eine nähere Betrachtung.

Das Verhalten der Citronensäure gestattet in den Vorgang dieser Erscheinung eine nähere Einsicht. Die Bewegungen dieser Krystalle (die man in möglichst feine Plättchen spaltet, damit sie auf dem Wasser schwimmen) hinterlassen auf der Wasserfläche die schwimmende sichtbare Spur der aufgelösten Citronensäure. Nach erfolgter Berührung des Wassers hört die Bewegung der Krystalle zwar auf, ihre Auflösung dauert jedoch mit dem Unterschiede fort, dass die sichtbare Spur der Lösung nicht mehr auf der Oberfläche schwimmt, sondern sich senkrecht zu Boden senkt. Die den Stillstand der Bewegung bewirkende Ursache musste in einem Körper gesucht werden, der sich nach der Berührung des Wassers auf dessen Oberfläche ausgebreitet hat. Dieser Körper wurde als die äus-

serst dünne Schichte einer fetten Substanz erkannt, die sich bei der Berührung des Wassers vom Finger gelöst und sich rasch über die Oberfläche des Wassers verbreitet hat.

Die Vertheilung dieser Substanz auf der Wasserfläche geht so weit, dass ein durch die blosse Hand betasteter Glas- oder Metallstab beim Eintauchen ins Wasser die in voller Bewegung begriffenen Krystalle entweder gleich zum Stillstehen bringt, oder ihre Bewegung so weit herabstimmt, dass sie dem nervösen Zucken eines sterbenden Thieres vergleichbar sind.

Nur die fetten Oele oder ihre Verseifungen scheinen diese Eigenschaft der höchst feinen Vertheilung auf dem Wasser zu besitzen; denn das leichte Holztheeröl z. B. hat selbst in ganzen Tropfen auf das Wasser geworfen die Bewegung der Krystalle nicht aufgehoben.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen geben die schwimmenden Linien der gelösten Citronensäure einen sichtbaren Aufschluss, die trotz ihres grösseren specifischen Gewichts auf der Oberfläche des Wassers schwimmen. Deckt hingegen die Wasseroberfläche ein anderer Körper, der durch seine grössere Anziehung die Oberfläche als solche in Anspruch nimmt, so geht die Auflösung der Krystalle in die untere Wassermasse über und fällt als specifisch schwerer Körper zu Boden. Im ersten Falle war die Wasseroberfläche allein das Lösungsmittel. Das Verdrängen der gelösten Theile durch das fortwährende Zutreten des Lösungsmittels veranlasste die Fortbewegung der schwimmenden Krystalle.

Im zweiten Falle war die Oberfläche des Wassers durch die Decke eines sie anziehenden Körpers in Anspruch genommen, und das Zutreten des neuen Lösungsmittels geschah von unten, daher jede Fortbewegung der Krystalle annullirt worden ist.

Andererseits kann man die im Wasser löslichen krystallisirten Salze, z. B. doppelt chromsaures Kali, schwefelsaures Eisen oder Kupfer, Salmiak, Alaun, zu ähnlichen Bewegungen auf dem Wasser bringen, wenn man deren

in Plättchen gespaltene Krystalle leicht eingefettet auf die Oberfläche des Wassers legt.

---

### 2) *Ueber die Krystallform des Siliciums.*

Von de Senarmont.

*(Compt. rend. 1856. t. XLII. (No. 7.) pag. 313.)*

Die früher gegebene Notiz*) über die Krystallform des Siliciums ist in so fern zu berichtigen, als Messungen an neuen, mir von Deville übergebenen Krystallen nicht die damals für die hexagonalen Prismen und für die Rhomboëder gefundenen Zahlenwerthe (120° und 69° 30′) ergaben.

An diesen neuen, von Deville dargestellten Krystallen fand ich, da sie gut messbar waren, den Winkel constant = 70° 32′ mit einer Unsicherheit von höchstens 3 Minuten. Dieser Winkel ist genau der des regulären Tetraëders, weshalb ich einige Zweifel an der angenommenen rhomboëdrischen Form des Siliciums hege.

Wenn im regulären Oktaëder durch anormale Ausdehnung von 6 Flächen die andern zwei verschwinden, so entsteht ein Rhomboëder, dessen Winkel die des regulären Tetraëders sind.

Die hexagonalen Prismen und Rhomboëder, welche ich anfangs beim Silicium fand, können also durch eine solche symmetrische Deformation, die so häufig bei Krystallen angetroffen wird, entstanden sein. Um dies zu begründen, müsste Silicium von verschiedenen Darstellungen gemessen werden.

Und wirklich ist es Descloizeaux gelungen, aus einem der Präparate Deville's vollkommen isolirte Oktaëder auszulesen, deren Kantenwinkel sich = 109° 28′ fanden.

An den mit drei auf die abwechselnden Kanten aufgesetzten zugespitzten hexagonalen Prismen des Siliciums

---

*) Dies. Journ. LXVII, 264.

sind also gefunden worden die Kantenwinkel des Prismas = 120°, die Kantenwinkel der dreiseitigen Zuspitzung = 70°32′ und die Winkel, unter denen diese Zuspitzungsflächen zu den Prismenflächen geneigt sind = 144°44′.

Das sechsseitige Prisma ist folglich als ein in der Richtung einer der hexaëdrischen Axen ausgedehntes Rhomben-Dodekaëder anzusehen, welches mit drei Flächen eines regulären Tetraëders zugespitzt ist.

Aus Vorstehendem ergiebt sich daher, dass sich das Silicium, nicht, wie ich anfangs glaubte, den Metallen anschliesst, welche im rhombischen System krystallisiren, sondern zu der zahlreichen Reihe der einfachen, regulär krystallisirenden Körper gehört und darunter dem Diamanten am nächsten zu stehen kommt. Beide zeigen eine gewisse Neigung zur tetraëdrischen Hemiëdrie und mit gekrümmten Flächen aufzutreten.

---

### 3) *Zusammensetzung des Domits.*

Dr. G. Lewinstein hat ein Stück Domit vom Puy de Dome analysirt, welches hellgrau, wenig hart, von sandsteinähnlichem Bruch und = 2,605 spec. Gewicht bei +7° C. war.

Das Resultat der Analyse war (Pogg. Ann. XCVIII, p. 163) folgendes:

| | | Sauerstoff. |
|---|---|---|
| $\ddot{S}i$ | 60,97 | 31,64 |
| $\ddot{A}l$ | 20,02 | 10,91 |
| $\ddot{F}e$ | 3,81 | |
| $\dot{C}a$ | 0,14 | 2,94 |
| $\dot{M}g$ | 0,29 | |
| $\dot{N}a$ | 5,03 | |
| $\dot{K}$ | 8,88 | |
| $\dot{H}$ | 0,38 | |
| | 100,42 | |

Die von Girardin im Domit bemerkte organische Materie konnte der Verf. nicht auffinden, obwohl er das

Mineral sowohl mit Alkohol von 36° als auch mit absolutem Alkohol und mit Aether behandelte.

Die Analyse wurde nach der vom Verf. früher mitgetheilten Methode (s. dies. Journ. LXVIII, 98) ausgeführt.

Wahrscheinlich ist ein Theil Eisen als Oxydul im Domit, denn er verändert im Glühen seine Farbe.

---

*4) Darstellung des Zweifach-Schwefelwismuths.*

Wenn nach R. Schneider (Pogg. Ann. XCVII, 480) das basisch-zinnsaure Wismuthoxydul (s. dies. Journ. LVIII, p. 327) im luftfreiem Wasser mit Schwefelwasserstoffgas behandelt wird, so bildet sich daraus $\ddot{B}i\ddot{S}n$, aus welcher indess das Schwefelzinn nicht vollständig ausgezogen werden kann. Wenn man dagegen eine sehr verdünnte Lösung von weinsaurem Wismuthoxyd in Kali mit einer kalischen Lösung von Zinnchlorür vermischt und in die dunkelbraune Flüssigkeit luftfreies Schwefelwasserstoffgas leitet, so fällt nur Schwefelwismuth nieder, welches mit reinem Wasser ausgewaschen und getrocknet werden kann. Bei 100° getrocknet hat der Niederschlag die Zusammensetzung:

$$BiS_2 + 2\dot{H},$$

in 100 Theilen:

| | | Berechnet. |
|---|---|---|
| Bi | 79,73 | 80,62 |
| S | 12,25 | 12,40 |
| $\dot{H}$ | 8,02 | 6,98 |

Die wasserfreie Verbindung besteht in 100 Th. aus:

| | | Berechnet. |
|---|---|---|
| Bi | 85,59 | 86,67 |
| S | 14,41 | 13,33 |

Das Zweifach-Schwefelwismuth ist ein schwarzes glanzloses Pulver, welches durch Reiben mit platten Gegenständen metallglänzend wird, unter Luftabschluss erhitzt schmilzt, aber dabei sich zu zersetzen scheint, indem es

bei nachheriger Behandlung mit Salzsäure Wismuth in glänzenden Krystallbruchstücken hinterlässt. Auch ungeschmolzen zersetzt es sich bei Behandlung mit luftfreier kochender Salzsäure in Wismuth unter Gestalt einer grauen schwammigen Masse und Wismuthchlorid. Trocken und ohne Zutritt der Luft erhitzt verträgt es eine höhere Temperatur, ohne Schwefel abzugeben, als der Wismuthglanz.

---

5) *Analyse des Tantalits von Limoges.*

Dr. G. Jenzsch hat zwei Exemplare des Tantalits von Chanteloube (Arr. Limoges) analysirt, welche sich durch ihr spec. Gewicht und durch verschiedenen Gehalt an Zirkonerde von einander unterscheiden (Pogg. Ann. XCVII, 104). Die Analyse geschah durch Schmelzen des fein geschlämmten Mineralpulvers mit der sechsfachen Menge $\dot{K}\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}$, Aufweichen der Schmelze in Wasser, Auswaschen mit Salzsäure, wiederholtes Schmelzen des dabei erhaltenen Rückstandes zuerst mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel, um vorhandenes Zinnoxyd auszuziehen, darnach mit $\dot{K}\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}$, um die Tantalsäure rein zu erhalten. Das Zinn wurde als Schwefelmetall gefällt, als Oxyd und nachher als Metall bestimmt; im letztern Falle zeigte sich die geringe Menge beigemischter Tantalsäure.

Die durch Schwefelammonium erhaltene Fällung, geglüht und hernach mit Königswasser behandelt, hinterliess Zirkonerde nebst einer Spur Mangan, in Lösung ging das Eisen. Setzt man zu einer Zirkonerde und Eisen enthaltenden Lösung Weinsäure, so fällt das Eisen und die Erde bleibt in Lösung. Die Zirkonerde fällt als voluminöses Hydrat sowohl durch Kalilauge als durch Ammoniak, in kohlensaurem Ammoniak bleibt sie gelöst, bis man erhitzt. Alle diese Eigenschaften besass jener unlösliche Rückstand vom Glühen der Schwefelmetalle und der Verf. hält ihn daher für Zirkonerde. Damour hielt ihn für Kieselsäure.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat für:

a) Tantalit, derb, frisch, muschligen Bruchs, metall- bis demantglänzend und von 7,703 spec. Gew. bei +4,1° C.

b) Tantalit zerklüftet, spec. Gew. 7,027—7,042 bei +4,1° C.

beide eisenschwarz, Strich schwärzlich braun.

| | a. | b. |
|---|---|---|
| Tantalsäure | 83,55 | 78,98 |
| Zirkonerde | 1,54 | 5,72 |
| Zinnoxyd | 1,02 | 2,36 |
| Eisenoxydul | 14,48 | 13,62 |
| Manganoxydul | Spur | Spur |
| | 100,59 | 100,68 |

Darnach scheint in den Tantaliten von Limoges die Zirkonerde einen Theil der Tantalsäure zu ersetzen.

---

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY
REFERENCE DEPARTMENT

This book is under no circumstances to be taken from the Building

| | | |
|---|---|---|
| | | |
| | | |
| | | |